CHIMIE PHYSIQUE ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE. — *Préparation de ferrofluides aqueux en l'absence de surfactant; comportement en fonction du pH et de la nature des ions présents en solution.* Note (*) de **René Massart**, transmise par Yves Jeannin.

Une préparation de ferrofluide n'utilisant pas de surfactant est décrite; elle est réalisée en solution aqueuse à partir de magnétite colloïdale fraîchement précipitée. En milieu alcalin, la peptisation de ce précipité dépend de la nature des cations présents en solution. L'addition d'un excès d'acide minéral à la magnétite colloïdale conduit à un précipité colloïdal « acide » qui est peptisé par simple addition d'eau en un sol dont la stabilité dépend des anions présents en solution. La déshydratation des précipités, réalisée à des températures inférieures à 100°C, conduit à des poudres conservant les mêmes propriétés de peptisation.

The preparation of an aqueous ferrofluid is described; it is carried out in aqueous solution without surfactant and it involves freshly precipitated colloïdal magnetite. In alkaline medium, peptization depends on the cations which are occurring in solution. An "acidic" colloïdal precipitate is obtained by adding a mineral acidic solution in excess to the colloïdal magnetite. It is peptized in water and the stability of the sol depends on the anions. The dehydration of the precipitates leads to powders which retain the same peptization ability.

Les liquides magnétiques, ou ferrofluides, sont considérés comme des solutions colloïdales de monodomaines ferro ou ferrimagnétiques en suspension dans un liquide porteur comme le kérosène. Les interactions entre particules magnétiques et solvant sont telles que le fluide se comporte comme un système monophasé sous l'action d'un gradient de champ magnétique [1]. Dans le cas de ferrofluide à base d'oxyde de fer de structure spinelle, des agents surfactants sont employés afin de prévenir la coagulation des particules sous l'action des forces magnétiques ou de van der Waals, par la seule présence d'une couche protectrice de surfactant adsorbé. Ces composants sont des molécules organiques comprenant une chaîne hydrocarbonée longue d'environ 10 à 20 Å : le plus utilisé est l'acide oléique. Les premiers ferrofluides étaient préparés par broyage de magnétite pendant plusieurs mois, en présence d'un fluide porteur et d'un surfactant, la taille des particules magnétiques étant comprise entre 50 et 200 Å [2]. Ils sont également obtenus de la façon suivante : la magnétite colloïdale, fraîchement précipitée en solution aqueuse, est extraite à l'aide d'un surfactant dissous dans une phase organique [3]. Elmore [4] a obtenu un sol aqueux en lavant plusieurs fois par de l'eau la magnétite fraîchement précipitée par l'hydroxyde de sodium; un dernier lavage est effectué au moyen d'une solution diluée d'acide chlorhydrique 0,01 mol.l^{-1}. Le précipité est ensuite peptisé dans une solution aqueuse contenant 0,5 % d'oléate de sodium. Ce procédé a été repris plusieurs fois ([5], [6] et [7]) en variant l'agent peptisant (dodécylamine, celacol...).

L'objet de cette Note est de décrire pour la première fois une méthode de préparation de liquides magnétiques, qui, tout en étant réalisée en solution aqueuse, ne nécessite pas l'utilisation d'agent surfactant.

Certaines caractéristiques des ferrofluides dépendent du rapport initial Fe(III)/Fe(II). La préparation décrite ci-après, à titre d'illustration, correspond à un rapport initial Fe(III)/Fe(II) égal à deux.

Une solution aqueuse constituée par le mélange de chlorure ferrique (40 ml, 1 mol.l^{-1}) et de chlorure ferreux (10 ml, 2 mol.l^{-1}, HCl 2 mol.l^{-1}) est ajoutée goutte à goutte à une solution d'ammoniac (500 ml, 0,7 mol.l^{-1}). Le précipité gélatineux est séparé par centrifugation ou par décantation à l'aide d'un petit aimant permanent. Il peut être traité de deux manières.

Un ferrofluide dit « alcalin » est obtenu par peptisation du précipité ammoniacal dans une solution d'hydroxyde de tétraméthylammonium 1 mol.l^{-1}. Les ions ammonium sont transformés en ammoniac qui, volatil, est alors chassé de la solution.

Le précipité ammoniacal peut être traité par une solution d'acide perchlorique 2 mol.l^{-1}. On obtient un nouveau précipité gélatineux qui, après avoir été isolé, a la propriété de conduire par simple addition d'eau à un sol, qui sera appelé ferrofluide « acide ».

La concentration en fer de ces sols peut être supérieure à 2 mol.l^{-1}. La valeur finale du rapport Fe (III)/Fe (II) est très différente de la valeur 2 initiale : elle est couramment comprise entre 8 et 15. Il a été vérifié que l'oxydation s'effectue seulement après la formation du colloïde (précipité ammoniacal). Le fer (II) et le fer total après réduction en fer (II) ont été dosés par oxydation par le bichromate [8].

Le comportement de ces liquides magnétiques est celui de sols de colloïdes hydrophobes, chargés négativement en milieu alcalin, positivement en milieu acide; leur stabilité chimique est très sensible à la nature et à la concentration des contre-ions [9]. En milieu alcalin, la présence de cations peu polarisants comme l'ion tétraméthylammonium $N(CH_3)_4^+$ ne favorise pas la floculation, alors que cette dernière est immédiate en présence de cations plus polarisants (alcalins, NH_4^+) ou plus chargés (alcalino-terreux). La peptisation est réversible, à condition de réaliser le déplacement du cation compensateur floculant. Cette opération est effectuée lors de la peptisation du précipité ammoniacal conduisant au ferrofluide « alcalin » :

$$A(NH_4)_n, x H_2O \text{ (précipité)} + n N(CH_3)_4OH \rightarrow A^{n-} \text{(aq.)} + n N(CH_3)_4^+ \text{(aq.)} + n NH_3 \text{(gaz)}.$$

Un liquide magnétique « alcalin » peut être aussi obtenu par addition directe d'hydroxyde de tétraméthylammonium à une solution aqueuse de fer (II) et de fer (III) exempte de cations provoquant la floculation.

En milieu acide, l'action floculante des anions, qui sont alors les contre-ions, est analogue à celle des cations en milieu alcalin. En particulier, l'ion sulfate est un très bon agent floculant et sa substitution directe par échange d'ions, en milieu acide, est difficile; pour peptiser le précipité, il est nécessaire de passer préalablement en milieu alcalin où l'ion sulfate n'est plus un contre-ion. Par contre, des anions moins chargés, comme NO_3^-, Cl^- et surtout ClO_4^- ont une action floculante moindre : ils doivent être ajoutés en excès pour que le précipité « acide » flocule. L'élimination de la solution contenant l'excès d'anion compensateur, puis l'addition d'eau, entraînent la peptisation immédiate du précipité, comme nous l'avons décrit ci-dessus dans la préparation du ferrofluide « acide ».

Le comportement de ces liquides magnétiques en fonction du pH est celui de sols hydrophobes : ainsi, ces colloïdes coagulent entre pH 4 et pH 9, probablement par suite de la neutralisation des charges superficielles, ces charges pouvant être assimilées à des ions OH^- en milieu alcalin, à des ions H_3O^+ en milieu acide. De ce point de vue, il est préférable de ne pas laver à l'eau les précipités obtenus en milieu alcalin : en effet, le cation compensateur, présent à la surface du colloïde, passe alors dans la solution entraînant avec lui les charges négatives superficielles du colloïde; la disparition de la charge superficielle du colloïde rend de la sorte la peptisation très difficile.

Les précipités « acides » sont très hydratés, et la valeur du rapport molaire (eau)/(fer total) varie entre 8 et 25. Mis en présence d'anhydride phosphorique, à température ordinaire, ils se déshydratent partiellement et se transforment en une laque solide que l'on peut réduire en poudre. La valeur du rapport molaire (eau)/(fer total) est alors comprise entre 0,5 et 1. Ces poudres conservent les possibilités de peptisation des précipités dont elles proviennent; ainsi, la poudre obtenue à partir du précipité floculé par l'acide perchlorique est directement soluble dans l'eau.

Les tailles des particules magnétiques ont été évaluées en solution et à l'état solide. En solution, ces monodomaines ferrimagnétiques ont un comportement superparamagnétique en présence d'un champ magnétique, et l'exploitation de la formule de Langevin [10] permet le calcul de leur dimension. A l'état solide, le diagramme de diffraction des rayons X des poudres est celui de microcristallites à structure spinelle $\gamma\ Fe_2O_3$; la mesure des largeurs de raie de diffraction permet l'évaluation du diamètre moyen des grains [11], diamètre qui ne varie pas notablement avec l'indice de la raie. Le concordance entre les deux méthodes est excellente. Dans le cas d'un ferrofluide préparé comme ci-dessus, le diamètre moyen est de l'ordre de 120 Å. Il est à noter que ce diamètre dépend des conditions dans lesquelles la synthèse du colloïde magnétique a été effectuée : ainsi, dans le cas où la synthèse du colloïde magnétique est réalisée par l'addition d'hydroxyde de sodium à un mélange aqueux de sels ferreux et ferriques dans un rapport initial Fe(III)/Fe(II) = 4, le diamètre des domaines magnétiques est de l'ordre de 40 Å.

Cette Note est le premier rapport d'un travail en cours. Des études sont actuellement entreprises pour déterminer en solution les interactions soluté-soluté et soluté-solvant. Ce mode de préparation sera étendu à des ferrofluides contenant, outre le fer, d'autres ions métalliques.

M. A. Martinet, du Laboratoire de Physique du Solide de l'Université Paris-Sud a réalisé les mesures d'intensité d'aimantation; M. A. Erb Laboratoire de Chimie minérale de l'Université Pierre-et-Marie-Curie, a enregistré les diagrammes de diffraction des rayons X.

(*) Remise le 30 juin 1980.

[1] R. E. ROSENSWEIG, I. W. NESTOR et R. S. TIMMINS, *A. I. Chem. E, I. Chem. E. Symposium Series*, 5, 1965, p. 104.
[2] S. S. PAPELL, *U.S. Patent*, 3.215.572, 2 novembre 1965.
[3] S. E. KHALAFALLA, *Chemtech*, 18, 1975, p. 540.
[4] W. C. ELMORE, *Phys. Rev.*, 54, 1938, p. 309.
[5] D. J. CRAIK et P. M. GRIFFITHS, *Brit. J. Appl. Phys.*, 39, 1959, p. 279.
[6] I. R. GARROD, *Proc. Phys. Soc.*, 79, 1962, p. 1252.
[7] E. E. BIBIK et I. S. LAVROV, *Otkrytiya, Izobret. Prom. Obraztsy.*, Tovarnye Znaki, 52, (3), 1975, p. 52.
[8] G. CHARLOT, *Les Méthodes de la Chimie analytique*, Masson, Paris, 1966, p. 737.
[9] H. R. KRUYT, *Colloïd Science*, Elsevier, I, 1952, p. 79.
[10] R. KAISER et G. MISKOLCZY, *J. Appl. Phys.*, 11 (3), 1970, p. 1064.
[11] A. GUINIER, *Radiocristallographie*, Dunod, Paris, 1964, p. 464.

Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition E.R.A., C.N.R.S. 608,
Université Pierre-et-Marie-Curie, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05.

CHIMIE PHYSIQUE ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE. – *Préparation de zéolites NiX en milieu ammoniac liquide à partir de zéolites NaX. Réduction par l'hydrogène moléculaire.* Note (*) de **Jeanine Fournier, Marguerite Briend-Faure** et **Cristina de La Calle,** présentée par Jean Wyart.

Dans ce travail, nous avons préparé des zéolites X échangées au nickel en milieu ammoniac liquide, en partant de zéolites NaX et de thiocyanate de nickel. Nous décrivons l'appareil utilisé. La réductibilité des ions nickel des échantillons résultants est très augmentée par rapport aux zéolites NiX classiques, préparées en milieu aqueux.

In this work, we prepared X-zeolites exchanged with Ni^{2+} ions in liquid ammonia starting from NaX zeolite and nickel thiocyanide. The apparatus used for this preparation is described. The reducibility of Ni^{2+} ions is greatly increased in the resulting samples, as compared with usual NiX zeolites, prepared in aqueous solution.

Dans une zéolite hydratée échangée par des cations bivalents tel que Ni^{2+}, les molécules d'eau sont dissociées, ce qui conduit à l'apparition de groupes $Ni(OH)^+$ et de protons. Ces derniers se fixent sur les oxygènes du réseau. Au cours de la déshydratation d'une zéolite X (Si/Al = 1), l'élimination d'une molécule d'eau entre deux hydroxyles va donner naissance à un site de Lewis, selon le schéma :

```
           H
           |
  O        O        O              O           O        O  -  O        O
   \     .   \     /                \      +  /          \  /   \     /
2   Al⁻        Si      ------->      Al     Si      +     Al⁻     Si      +  H2O
   /    \     /  \                  /  \   /  \          /  \    /  \
  O      O   O    O                O    O O    O        O    O  O    O
```

Or, nous savons que l'acidité de la charpente est un facteur défavorable dans la réduction par l'hydrogène des cations Ni^{2+} [1]. Afin de disposer d'échantillons ayant des propriétés peu acides, nous avons préparé des zéolites au nickel suivant un procédé particulier. Celui-ci consiste à remplacer les molécules d'eau d'une zéolite X sodique commerciale, par des molécules d'ammoniac, puis à effectuer l'échange cationique sodium-nickel en milieu ammoniac liquide. Ce processus expérimental a été mis au point par l'un de nous [2] sur des silicates lamellaires.

Description de l'appareil et mode opératoire. – Un schéma général de l'appareil utilisé est donné sur la figure 1. On peut le considérer comme constitué de quatre parties :

– système à vide (A);
– zone de condensation de l'ammoniac (B);
– zone de réaction (C);
– zone de transvasement, des produits obtenus, sous azote (D).

Le système à vide comprend les éléments classiques.

La zone de condensation est destinée à faire passer l'ammoniac de la phase gazeuse (N36) à la phase liquide par piégeage dans l'azote liquide. L'ammoniac est condensé sur du sodium métallique afin d'éliminer les traces d'eau.

La partie servant à la réaction proprement dite est un montage en série de différentes cellules, chacune d'elles reliée à une colonne ou « barboteur » de mercure (B_2, B_3, B_4) qui permet au gaz de s'évacuer en cas de surpression. La cellule porte-échantillon E possède un fritté sur lequel repose la zéolite qui subira les différents traitements dans l'ammoniac liquide.

Lors des traitements, tous les filtrats seront recueillis dans la cellule de récupération L.

La manipulation peut se décrire en deux étapes :

Prétraitement de l'échantillon. — L'échantillon initial contenant 20 à 25 % d'eau, est prétraité afin de le rendre anhydre. Ce prétraitement consiste en une évacuation sous vide suivie d'un ou de plusieurs « lavages » de la zéolite par l'ammoniac liquide. Nous entendons par « lavage » la condensation de l'ammoniac sur la zéolite suivie d'une filtration.

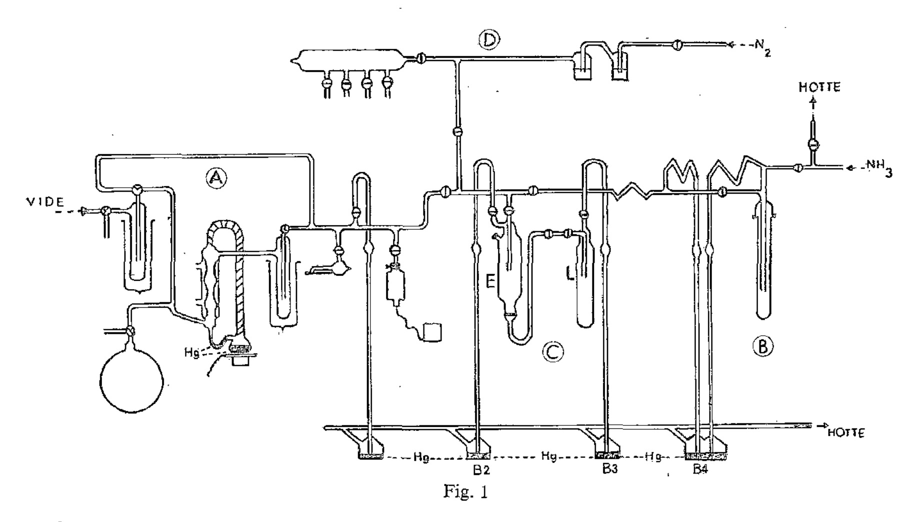


Fig. 1

Échange cationique. — Le prétraitement est suivi de l'échange cationique $Na^{+}-Ni^{2+}$ en milieu ammoniac liquide. Celui-ci est réalisé par l'emploi du complexe $(SCN)_2Ni(NH_3)_4$ soluble dans l'ammoniac. Le temps de contact et le nombre d'échanges est variable selon la manipulation prévue. La zéolite ainsi échangée, subit une série de « lavages » pour éliminer l'excès de thiocyanate. Enfin elle est évacuée sous vide à température ambiante et conservée à l'abri de l'air.

RÉSULTATS. — Par la méthode exposée ci-dessus nous avons préparé deux échantillons :

Échantillon n° 1. — Après évacuation à température ambiante, l'échantillon est soumis à quatre « lavages » à l'ammoniac liquide plus un seul échange cationique de 18 h de temps de contact. Sa composition par maille cristallographique, s'avère être la suivante, après analyse :

$$Na_{69}Ni_4H_9(SiO_2)_{106}(AlO_2)_{86}.$$

Échantillon n° 2. — Toujours après évacuation à température ambiante, il a subi un seul « lavage » à l'ammoniac liquide suivi de quatre échanges cationiques de 2, 1, 1 et 18 h de temps de contact respectivement. Sa composition par maille est la suivante :

$$Na_{61}Ni_8H_9(SiO_2)_{106}(AlO_2)_{86}.$$

Dans la suite de notre travail, nous appellerons l'échantillon n° 1, NH_3-Ni_4X et l'échantillon n° 2, NH_3-Ni_8X.

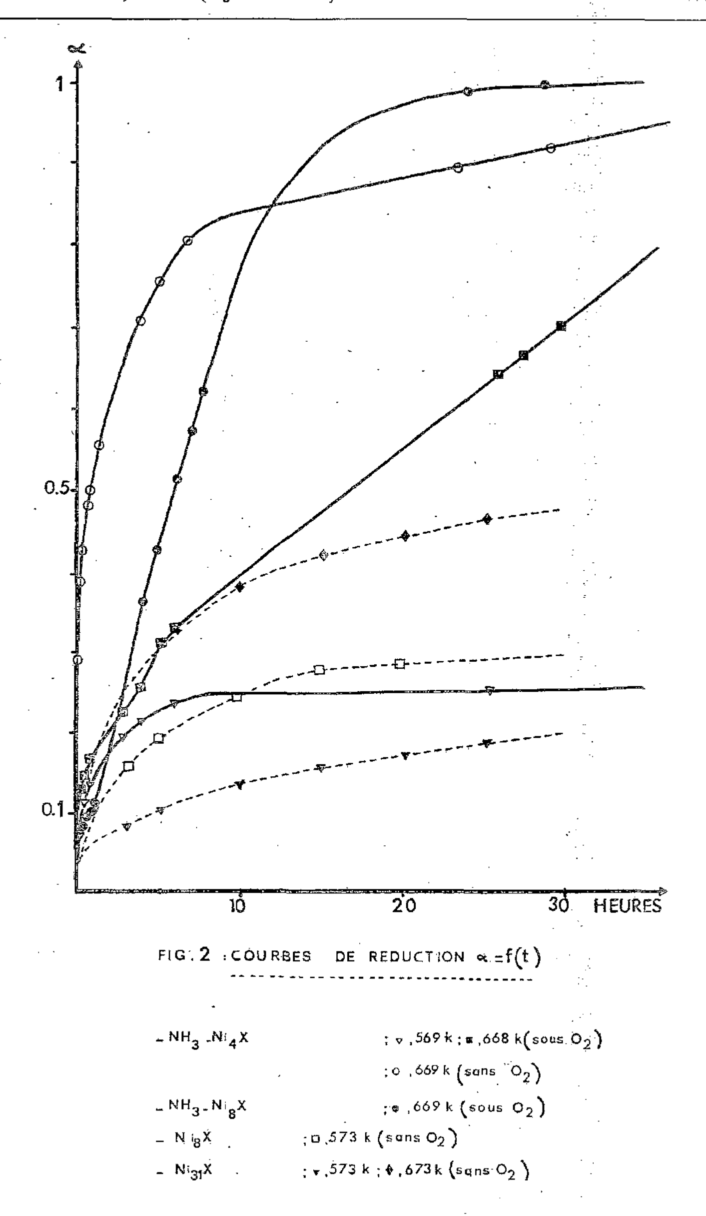


FIG. 2 : COURBES DE REDUCTION $\alpha = f(t)$

Réduction par l'hydrogène moléculaire. — Les échantillons préparés par la méthode ci-dessus sont prétraités jusqu'à 500°C avant d'être réduits par l'hydrogène. Le prétraitement est effectué soit sous vide (10^{-5} Torr) soit d'abord sous une pression de 100 Torr d'oxygène, en présence d'un piège à azote liquide pour retenir l'ammoniac désorbé, puis sous vide. La montée en température est de l'ordre de 2°/mn, jusqu'à 500°C, l'échantillon étant ensuite maintenu 15 h à cette température.

Le traitement sous oxygène est destiné à éviter une préréduction des ions Ni^{2+} par l'ammoniac lors du chauffage.

Nous avons suivi la cinétique de la réduction par la mesure du volume d'hydrogène consommé au cours du temps. La réaction est effectuée sous une pression constante de 50 Torr, une petite pompe assurant une circulation de l'hydrogène au-dessus de l'échantillon.

Sur la figure 2 nous avons représenté les courbes $\alpha = f(t)$ (α = taux d'avancement de la réduction) correspondant aux deux échantillons NH_3-Ni_4X et NH_3-Ni_8X, pour des températures de réduction de 300 et 400°C. A titre comparatif nous donnons — en pointillé — les courbes relatives à deux échantillons de zéolites au nickel préparées en milieu aqueux, Ni_8X et $Ni_{31}X$, étudiées précédemment [3]. Nous pouvons faire les observations suivantes :

— toutes choses égales par ailleurs, la réductibilité des ions Ni^{2+} est plus grande pour les échantillons étudiés que pour ceux préparés en milieu aqueux;

— la réduction est pratiquement totale à 400°C, au bout de 24 h;

— la réduction est plus difficile avec un échantillon prétraité sous oxygène, la réaction semblant se dérouler en deux étapes (courbes sigmoïdes).

CONCLUSION. — Ces premiers essais montrent qu'il est possible de préparer en milieu ammoniac liquide des zéolites au nickel dont la réduction par l'hydrogène moléculaire est plus facile qu'avec des échantillons produits en milieu aqueux.

(*) Remise le 7 juillet 1980.

[1] M. BRIEND-FAURE, M. F. GUILLEUX, J. JEANJEAN, D. DELAFOSSE, G. DJEGA-MARIADASSOU et M. BUREAU-TARDY, *Acta Phys. Chem.*, 24, n° 1-2, 1978, p. 99.

[2] M. I. TELLERIA, C. DE LA CALLE et A. SANTOS, *An., Quim.*, 70, n° 6, 1974, p. 503.

[3] M. BRIEND-FAURE, J. JEANJEAN, M. KERMAREC et D. DELAFOSSE, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 74, 1978, p. 1538.

J. F. et M. B. F. : *Laboratoire de Chimie des Solides, Université Pierre-et-Marie-Curie*, 4, *place Jussieu*, 75230 *Paris Cedex* 05;

C. de la C. : *Instituto de Quimica Inorganica, C/Serrano* 113, *Madrid* 6, *Espagne*.

CHIMIE PHYSIQUE ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE. — *Photocyclisation intramoléculaire des 1-4 diaryl-butenynes : mise en évidence d'intermédiaires réactionnels en spectroscopie impulsionnelle utilisant un laser comme source lumineuse.* Note (*) de **Philippe Fornier de Violet, René Van Arendonk, Wim Laarhoven** et **Jacques Joussot-Dubien**, Correspondant de l'Académie.

L'irradiation du *cis* 1-(9-phénanthryl)-4-phényl-but-1-en-3-yne par des impulsions brèves fournies par un laser émettant à 353 nm, fait apparaître plusieurs absorptions transitoires, distinguables par leur spectre et leur temps de déclin. L'une d'elles est attribuée à l'état triplet non réactif et les deux autres à des espèces intermédiaires de la réaction de photocyclisation intramoléculaire du composé irradié.

Laser flash photolysis of cis-1-(9-*phenanthryl*)-4 *phenylbut*-1-*en*-3-*yne gives rise to three distinct transient species. One is the triplet state which does not seem to participate in the reaction. The other two are tentatively assigned to a commun intermediate in the photocyclisation reaction with and without oxygen and a radical formed by H-atom abstraction from the solvent.*

On a montré récemment ([1], [2]) que l'irradiation du *cis*-1-(9-phénanthryl)-4-phényl-but-1-en-3-yne (I) dans un milieu protique, conduit en milieu dégazé au 1-phényl triphénylène (II), alors qu'en présence d'oxygène, on obtient le dérivé cyclopropanoïque (III).

hν (O₂) ← → hν (N₂)

(III) (I) (II)

Les résultats des mesures de rendement quantiques et de photosensibilisation ainsi que l'étude de la désactivation de l'état excité réactif sont en bon accord avec l'hypothèse qu'il existe un intermédiaire cyclique commun conduisant aux produits finals II et III et que cette espèce transitoire est formée à partir de l'état excité singulet [3].

Nous avons entrepris une étude en spectroscopie laser pour mettre en évidence les intermédiaires réactionnels de ces réactions photochimiques, en particulier l'étape primaire à partir de laquelle se forment les deux produits. La source lumineuse est un laser « Quantel » à verre dopé au néodyme délivrant des impulsions lumineuses de 3 ns à 353 nm [4].

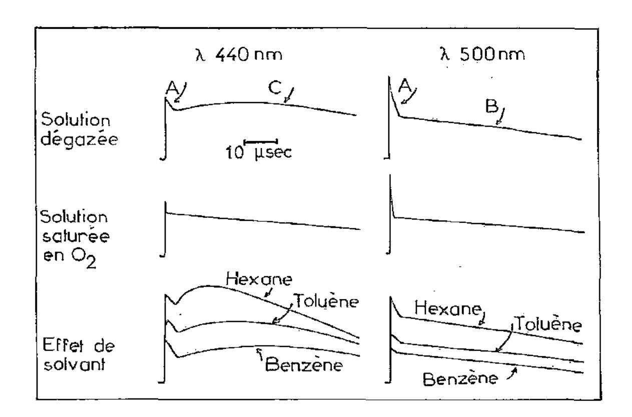
Nous avons observé, par absorption de la lumière d'analyse entre 400 et 600 nm, différentes espèces transitoires distinctes par leur durée de vie et leur spectre d'absorption. Malheureusement, ces absorptions sont très faibles. On peut cependant tenter l'analyse suivante :

1° Une première espèce, A, présente un maximum d'absorption vers 490 nm, et se forme pendant l'excitation lumineuse. En solution dégazée, elle disparaît en un peu moins d'une microseconde par un processus du premier ordre ($k = 9,5 . 10^5 . s^{-1}$). Lorsque la solution est saturée en oxygène, l'espèce qui donne naissance à cette absorption se désactive en un temps qui est considérablement raccourci : $\tau = 18$ ns.

2° Une absorption transitoire qui dure relativement longtemps, dont l'intensité croît lentement sans présenter de maximum d'absorption entre 600 et 400 nm. Une étude en spectroscopie résolue dans le temps montre qu'en solution dégazée, cette absorption pourrait être attribuée à la présence de deux espèces transitoires, B et C, différentes :

— l'espèce B, qui se forme pendant l'excitation lumineuse et disparaît en quelques millisecondes par un processus du premier ordre ($k=8.10^3.s^{-1}$),

— l'espèce C qui apparaît lentement, en quelques dizaines de microsecondes, et dont l'absorption se superpose à celle de l'espèce B entre 400 et 450 nm. Dans cette région spectrale l'absorption semble disparaître selon une loi du deuxième ordre ($k/\varepsilon \sim 2.10^4$ cm.s^{-1} à 425 nm) (*fig.*).



En solution saturée d'oxygène, le comportement cinétique de l'espèce B est identique à celui qui est observé en milieu dégazé, alors que l'absorption attribuée à l'espèce C n'apparaît plus. L'absorption transitoire disparaît alors selon une cinétique du premier ordre entre 400 et 600 nm.

Afin d'élucider le rôle du solvant sur la réaction photochimique, nous avons mesuré l'intensité de l'absorption des espèces A, B et C dans trois solvants : le benzène, le toluène et l'hexane qui diffèrent par leur pouvoir donneur d'atome d'hydrogène [5]. Nous avons constaté que l'absorption transitoire attribuée à l'espèce A n'est pas modifiée par le solvant. Lorsque l'on passe de la solution dans le benzène à celle dans le toluène puis dans l'hexane, l'intensité de l'absorption de l'espèce B augmente et la vitesse de formation de l'espèce C croit (*fig.*).

Afin de préciser le rôle des espèces transitoires A, B et C dans la réaction photochimique, nous avons examiné par les mêmes techniques de cinétique rapide que celles décrites plus haut, l'isomère *trans* du composé I qui ne conduit pas à des produits de cyclisation. Nous n'observons plus alors qu'une seule absorption transitoire, qui parait identique à l'espèce A ($\lambda_{max}=490$ nm). La cinétique de déclin est du premier ordre avec une durée de vie de 1 µs ou 18 ns suivant que la solution est dégazée ou saturée en oxygène.

Du fait de la faible intensité et de la superposition des absorptions transitoires observées, l'interprétation des résultats n'est pas aisée. Cependant, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

L'espèce transitoire A doit être identifiée à un état triplet ne participant pas à la photoréaction. Cette interprétation est en accord avec le fait que l'irradiation

photosensibilisée de l'isomère *cis* du composé I ne conduit pas à la réaction de photocyclisation.

L'espèce transitoire B est probablement l'intermédiaire réactionnel commun au processus de photocyclisation et de photooxydation puisque cette espèce se forme pendant l'excitation lumineuse en solution dégazée ou saturée d'oxygène.

Absorptions transitoires observées en fonction du temps dans deux régions spectrales différentes : 1, solution dégazée; 2, solution saturée d'oxygène; 3, effet de solvant.

Quant à l'espèce transitoire C, le fait qu'elle ne se forme qu'en milieu dégazé, au cours d'une étape obscure, et que sa vitesse de formation augmente lorsque l'on passe du benzène au toluène puis à l'hexane, suggère que l'on ait affaire à un radical formé par addition d'un atome d'hydrogène arraché à une molécule de solvant.

L'analyse de nos résultats nous permet d'ébaucher le schéma réactionnel ci-dessus traçant les premières étapes de la désactivation chimique du dérivé phénanthrénique (I) porté dans son état excité singulet.

(*) Remise le 7 juillet 1980.

[1] R. J. F. M. van Arendonk et W. H. Laarhoven, *VII I.U.P.A.C. Symposium on Photochemistry*, Leuven, 1978.

[2] R. J. F. M. van Arendonk, W. H. Laarhoven et P. A. J. Prick, *Rec. Trav. Chim.*, 97, 1978, p. 197.

[3] R. J. F. M. van Arendonk et W. H. Laarhoven, *J. Amer. Chem. Soc.*, soumis pour publication.

[4] P. Fornier de Violet, R. Bonneau et J. Joussot-Dubien, *J. Chim. Phys.*, 70, 1973, p. 1404.

[5] S. L. Murow, *Handbook of Photochemistry*, M. Dekker, New York, N.Y., 1973, p. 67.

P. F. de V. et J. J.-D. : *Laboratoire de Chimie physique A, E.R.A., n° 167, Photophysique et Photochimie moléculaire, Université de Bordeaux-I*, 33405 *Talence Cedex;*

R. van A. et W. L. : *Département of Organic Chemistry, Catholic University, Toernooiveld*, 6525 *Ed Nijmegen, Pays-Bas.*

CHIMIE PHYSIQUE ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE. — *Mobilité électronique et sous-stoechiométrie dans une solution solide à base d'oxyde de cérium.* Note (*) de **Michel Gouet, Bernard Chappey** et **Michel Guillou**, transmise par Gaston Charlot.

La mobilité électronique dans une solution solide $(CeO_2)_{0,7}(ZrO_2)_{0,3}$ a été déterminée en imposant une concentration connue d'ions donneurs Ce^{3+} au moyen d'une trempe ou d'un dopage par de l'oxyde de tantale Ta_2O_5. La concentration des ions Ce^{3+} a été déduite par comparaison avec la conductivité électronique à l'équilibre entre 280 et 1 250°C, et de 1 à 10^{-6} atm de pression d'oxygène. Les enthalpies de mobilité et de création des électrons sont de 0,37 et 1,43 eV environ.

The electronic mobility in $(CeO_2)_{0,7}(ZrO_2)_{0,3}$ solid solutions has been calculated by imposing the concentration of donor -ions Ce^{3+} by quenching, or by doping with Ta_2O_5. The Ce^{3+} ion concentration has been deduced by comparaison with the electronic conductivity at equilibrium with temperature from 280 to 1,250°C and with oxygen partial pressures from 1 to 10^{-6} atm. The mobility enthalpy is about 0,37 eV, and the enthalpy of creation of Ce^{3+} of about 1,43 eV.

INTRODUCTION. — La conductivité électronique dans les céramiques à base d'oxyde de cérium est provoquée par l'apparition de centres donneurs d'électrons Ce^{3+}, les électrons se déplaçant par sauts entre les sites cérium. Nous avons choisi d'étudier une solution solide $(CeO_2)_{0,7}(ZrO_2)_{0,3}$ plutôt que de l'oxyde de cérium pur, le passage éventuel d'ions cérium en site interstitiel dans ce dernier pouvant provoquer un comportement plus complexe. De plus la solution solide choisie peut être réduite plus fortement avant l'apparition d'une nouvelle phase.

Nous avons précédemment montré [1] que dans ces solutions solides la substitution d'oxyde de tantale Ta_2O_5 à de l'oxyde de zirconium ZrO_2 provoque, pour chaque molécule introduite, l'apparition de deux sites donneurs d'électrons Ce^{3+}. Les conductivités électriques, qui ne dépendent plus de l'équilibre d'oxydoréduction du cérium (et sont en particulier insensibles à la pression partielle d'oxygène), sont alors représentatives de la mobilité électronique.

Par ailleurs des mesures de conductivité d'échantillons non dopés lors de trempes effectuées dans des conditions telles que l'écart à la stœchiométrie soit constant permettent une évaluation indépendante de la mobilité, à condition de connaître la composition de l'échantillon.

Les méthodes de préparation des échantillons et de mesure de leur conductivité sont classiques et ont été décrites par ailleurs [2].

MOBILITÉ ÉLECTRONIQUE. — Nous avons déduit de mesures de conductivité électrique d'échantillons dopés par de l'oxyde de tantale (de 0,05 à 2 % molaires) les mobilités électroniques en fonction de la température, de 280 à 850°C. Ces résultats sont présentés figure 1.

Les courbes obtenues pour les diverses teneurs en dopant ne se superposent pas. Pour les plus faibles teneurs en Ta_2O_5 des impuretés compensent probablement partiellement l'effet du dopage, alors que pour la plus forte concentration la limite de solubilité de l'oxyde de tantale est atteinte.

Par contre les pentes sont semblables dans tous les cas, ce qui montre que le mécanisme de transport est identique, et les courbes correspondant à des teneurs de 5.10^{-3} et 10^{-2} molaires en Ta_2O_5 coïncident.

Nous avons également comparé la conductivité électronique d'échantillons non dopés lors de trempes à composition constante à leur concentration en ions Ce^{3+}. Pour déterminer celle-ci, des échantillons massifs (70 à 80 g) sont trempés dans les mêmes conditions que les échantillons de conductivité et présentent donc le même écart à la stœchiométrie. Une couche

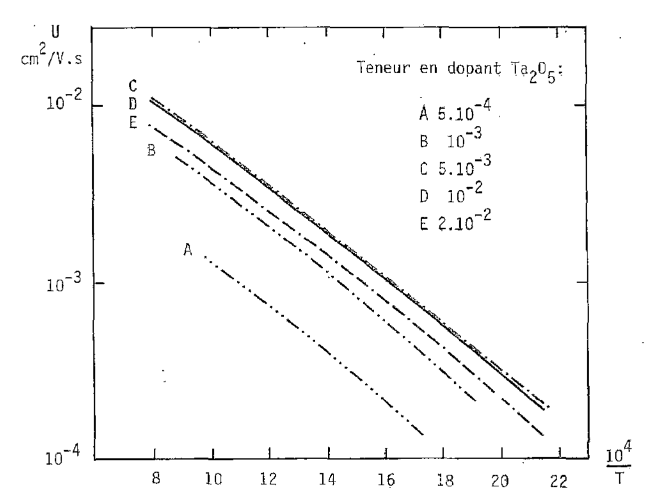


Fig. 1. — Mobilités électroniques déterminées par dopage de $(CeO_2)_{0,70}(ZrO_2)_{0,30}$.

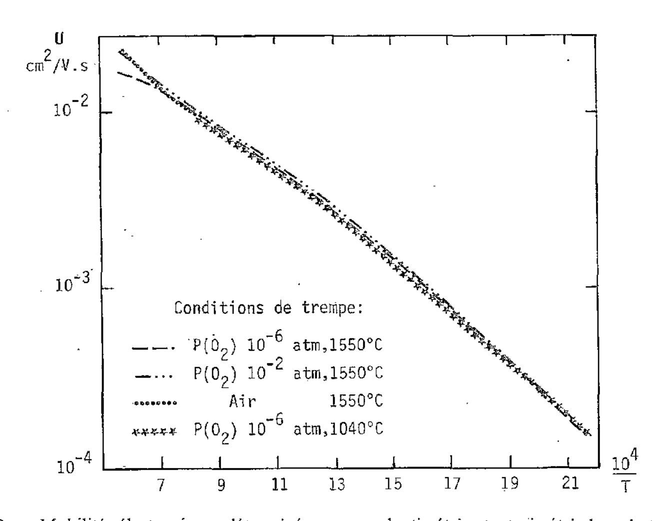


Fig. 2. — Mobilités électroniques déterminées par conductimétrie et gravimétrie lors de trempes.

superficielle de 1 mm d'épaisseur, légèrement réoxydée, est éliminée. L'augmentation de la masse des échantillons ainsi obtenus au cours d'une réoxydation dans de l'oxygène pur à une atmosphère à 1 200°C, suivie d'un refroidissement lent permet de calculer la concentration en ions Ce^{3+} au cours de la trempe, en admettant que la solution solide est stœchiométrique après la réoxydation. Les mobilités obtenues par cette méthode sont représentées figure 2.

Quelle que soit l'atmosphère d'équilibrage avant la trempe, les courbes ainsi obtenues se superposent pratiquement. Seules quelques anomalies apparaissent à haute température pour de fortes pressions d'oxygène, que nous attribuons à un début de réoxydation des échantillons de conductimétrie, les vitesses de diffusion étant alors suffisantes pour rendre la trempe imparfaite.

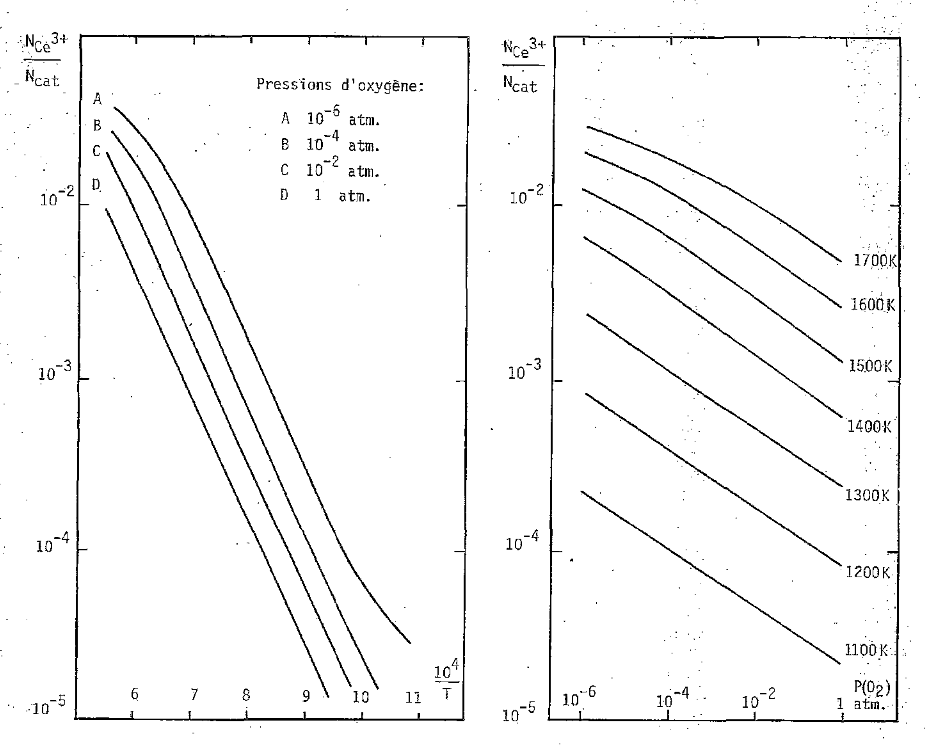


Fig. 3. — Concentration des ions cérium réduits en fonction de la pression d'oxygène et de la température.

Ces résultats coïncident avec ceux obtenus sur des échantillons dopés par 0,5 et 1 % d'oxyde de tantale, ce qui confirme d'une part que la mobilité n'est pas affectée par de faibles additions de cet oxyde, et d'autre part que nous avons effectivement accès à cette grandeur.

Les énergies de mobilité électronique calculées dans l'hypothèse d'une conduction par sauts de polarons où la conductivité est une fonction

$$\sigma=(a/T^{3/2}) \exp(-\Delta H/kT)$$

sont de 0,35 eV à 250°C, 0,37 eV à 800°C et 0,38 eV à 1 250°C, la dispersion entre les différentes évaluations étant inférieure à $\pm 0,015$ eV.

Ces résultats sont semblables à ceux relevés sur l'oxyde de cérium pur par divers auteurs : la mobilité à 1 000°C serait de 0,007 $cm^2/V.s$ selon Tuller [3] et de 0,002 $cm^2/V.s$ selon Naik [4], les énergies d'activation étant de 0,4 eV selon ces deux auteurs.

ÉNERGIE DE CRÉATION DES DONNEURS Ce^{3+}. — Connaissant simultanément la conductivité électronique d'échantillons en équilibre avec l'atmosphère environnante et la mobilité électronique, nous avons calculé la concentration en porteurs (donc en ions donneurs Ce^{3+}) dans des domaines de température et de pression d'oxygène allant de 280 à 1 250°C, et de 1 à 10^{-6} atm, pour des écarts à la stœchiométrie inaccessibles à la thermogravimétrie.

La figure 3 représente ainsi la concentration en cérium réduit exprimée en fraction molaire cationique, en fonction d'une part de la température et d'autre part de la pression d'oxygène.

Les taux de réduction étant faibles, l'écart à la stœchiométrie y ramené à l'oxyde de cérium CeO_{2-y} est pratiquement $y=2x/0,7$.

Si l'on met à part les régions extrêmes pour lesquelles l'équilibre ne peut être atteint (basse température et faible pression d'oxygène), ou dans lesquelles le comportement n'est pas idéal (concentration en Ce^{3+} supérieure à 10^{-2}), les courbes représentatives peuvent être considérées comme des droites parallèles.

L'influence de la température sur l'écart à la stœchiométrie montre que l'enthalpie libre de formation des donneurs est pratiquement constante entre 500 et 1 500 K et des pressions d'oxygène supérieures à 10^{-4} atm, égale à $1,43 \pm 0,06$ eV, soit 33 kcal/électron.g.

Si l'on écrit la réaction d'oxydoréduction :

$$4\,Ce^{4+} + 2\,O^{--} \rightarrow 4\,Ce^{3+} + 2\,\square + O_2 + \Delta H^0,$$

$$\Delta H^0 = 6\ \Delta H_e^0 = -198 \pm 10 \text{ kcal}.$$

Cette valeur peut être comparée à celles obtenues par d'autres auteurs :

$\Delta H(O_2) = -222$ kcal/mole O_2 à 1 080°C avec $x=10^{-2}$ (Bevan et Kordis [5]);

$\Delta H(O_2) = -185$ kcal/mole O_2 à 800°C avec $x=10^{-1}$ (Brauer et Gingerich [6]);

$\Delta H(O_2) = -190$ kcal/mole O_2 à 1 080°C avec $x=10^{-1}$, et -220 kcal/mole O_2 à 1 080°C avec $x=10^{-2}$ (Sorensen [7]).

Ces déterminations effectuées par thermogravimétries dans des domaines de sous-stœchiométrie très supérieures aux nôtres (qui vont de 10^{-2} à 10^{-5} pour y de CeO_{2-y}), montrent les mêmes ordres de grandeur, ce qui prouve que les phénomènes d'oxydoréduction dans notre solution solide $(CeO_2)_{0,7}(ZrO_2)_{0,3}$ sont les mêmes que ceux de l'oxyde de cérium pur.

(*) Remise le 16 juin 1980; acceptée le 7 juillet 1980.

[1] M. GOUET, *Comptes rendus*, 291, série C, 1980 (à paraître).
[2] M. GOUET (*Thèse*, Paris XII, mai 1979). *Étude thermodynamique de céramiques à base d'oxyde de cérium.*
[3] H. L. TULLER et A. S. NOWICK, *J. Phys. Chem. Solids*, 38, 1977, p. 859.
[4] I. K. NAIK et T. Y. TIEN, *J. Phys. Chem. Solids*, 39, 1978, p. 311.
[5] D. J. M. BEVAN et J. KORDIS, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 1964, p. 1509.
[6] G. BRAUER et K. A. GINGERICH, *Rare Earth Research*, Mac Millan, N.Y., 1961, p. 96-104.
[7] TOFT SORENSEN, *J. Solid State Chem.*, 8, 1976, p. 217.

Laboratoire de Thermodynamique et d'Electrochimie des Matériaux,
Université Paris - Val-de-Marne, 94010 *Creteil Cedex.*

CATALYSE. — *Contribution à l'étude par réduction programmée en température de l'oxyde de nickel supporté sur des silices modifiées par le sodium ou le bore.* Note (*) de **Jacques Lemaitre** et **Marwan Houalla**, présentée par Paul Laffitte.

Deux séries de solides : oxyde de nickel NiO déposé sur silice SiO_2 modifiée par du sodium ex-$NaNO_3$ et NiO déposé sur SiO_2 modifiée par du bore ex-H_3BO_3 ont été étudiés par réduction programmée en température. Les résultats indiquent que la réductibilité de NiO est influencée dans le même sens par la présence du Na et du B et qu'elle diminue sensiblement dans les solides riches en modificateurs.

TPR studies have been carried out on two series of catalysts containing NiO (10 % weight) supported on silica modified either by Na (from $NaNO_3$) or B (from H_3BO_3) respectively. The contents in modifiers were 0-14 (Na) and 0-10 (B) atomic per cent. The TPR patterns show that increasing the amount Na_2O or B_2O_3 always leads to a decrease of the reducibility of NiO. This phenomenon has been attributed either to the observed increase of the dispersion of NiO with increasing additive content or to the possible modification of NiO by embedded modifier ions.

La silice et l'alumine sont les solides les plus souvent utilisés comme supports des catalyseurs industriels. L'obtention de ces solides comprend plusieurs étapes mettant en jeu des réactifs de puretés diverses; il en résulte la présence d'impuretés qui, même à l'état de traces, s'avèrent capables de modifier les propriétés superficielles de ces solides. De plus, des petites quantités d'ions étrangers sont souvent ajoutées volontairement lors de la préparation des catalyseurs pour en modifier les propriétés.

Pour cette raison, divers travaux ont visé à comprendre le mécanisme d'action de ces additifs. Mais, si l'influence des modificateurs sur la texture et les propriétés superficielles (acidité) des supports a fait l'objet d'études nombreuses, peu de travaux ont, par contre, étudié l'influence que ces modificateurs pouvaient exercer sur les propriétés de la phase active ultérieurement déposée, par exemple sa dispersion ou son interaction avec le support.

Nous nous sommes proposé d'étudier systématiquement l'influence sur les propriétés de l'oxyde de nickel NiO déposé, de la teneur en modificateurs de la silice ou de l'alumine utilisés comme supports. Plusieurs travaux relatifs aux alumines modifiées ont déjà été rapportés ([1]-[4]). Une étude antérieure, par microscopie électronique, du système NiO déposé sur silice modifiée [5] montre que l'élévation de la teneur en modificateur, Na ou B, entraîne dans les deux cas l'apparition d'un nombre de plus en plus important de particules très fines de NiO; on ne peut toutefois pas détecter la formation de silicate de nickel.

Nous rapportons dans cette Note des résultats préliminaires par réduction programmée en température (RPT) de l'influence que peuvent exercer, sur la réductibilité du nickel déposé sur silice, deux modificateurs types : Na_2O (basique) et B_2O_3 (acide).

Les silices modifiées ont été préparées par l'imprégnation à sec d'une silice, c'est-à-dire par l'adjonction à celle-ci d'un volume de solution égal à son volume poreux. La silice de départ (Ketjen, F 2) présentait une surface spécifique de 415 $m^2 . g^{-1}$ et un volume poreux de 1,12 $cm^3 . g^{-1}$. Elle a été imprégnée par une solution de nitrate de sodium ou d'acide borique, ensuite séchée à 110°C pendant 2 h et enfin calcinée 12 h à 600°C.

TABLEAU

Teneurs en modificateurs des silices modifiées

$SiNa_x$	$SiNa_1$	$SiNa_2$	$SiNa_4$	$SiNa_7$	$SiNa_{14}$
Pour cent atomique 10^2 Na/Si.	0,7	2,15	3,55	7,02	14,3
SiB_x	SiB_2	SiB_5	SiB_{10}	–	–
Pour cent atomique 10^2 B/Si.	1,94	4,85	9,7	–	–

Les teneurs exactes des solides en modificateurs sont consignées dans le tableau. Les échantillons sont désignés par SiM_x, où M désigne Na ou B et x exprime leur pourcentage atomique, arrondi à l'entier.

Les deux séries d'oxydes de nickel supportés ont été obtenues à partir des silices modifiées, en les imprégnant à sec avec une solution de nitrate de nickel, en les séchant ensuite à 110°C pendant 2 h et en les calcinant 6 h à 500°C. La teneur en NiO était de 10 % en poids pour tous les échantillons.

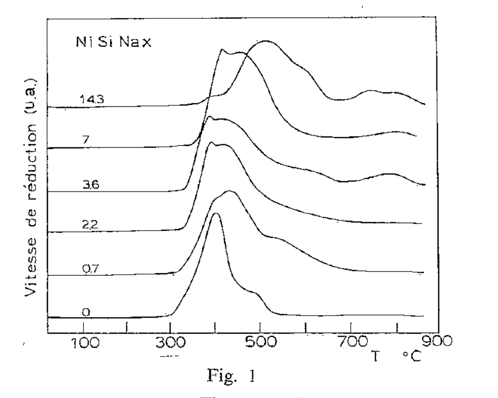


Fig. 1

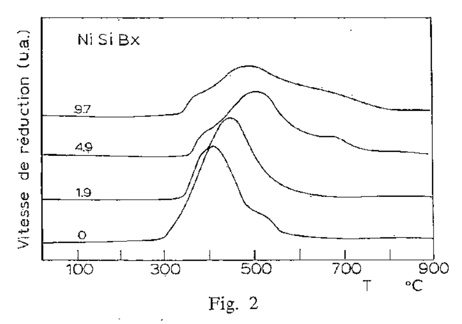


Fig. 2

Fig. 1. — Diagramme de thermoréduction des solides de la série $NiSiNa_x$. La valeur du pourcentage atomique de Na est indiquée sur chaque courbe.

Fig. 2. — Diagramme de thermoréduction des solides de la série $NiSiB_x$. La valeur du pourcentage atomique de B est indiquée sur chaque courbe.

Les diagrammes de RPT ont été obtenus à l'aide d'un appareil et dans des conditions opératoires décrites antérieurement [6]. Le réacteur était chargé avec environ 50 mg de solide; l'échantillon était préalablement traité 1 h sous oxygène à 400°C, de manière à éliminer l'eau adsorbée. Après refroidissement, sa température était augmentée linéairement à $10°C.mn^{-1}$; il était parcouru par un gaz réducteur (5 % H_2 dans Ar, mélange précis « Air Liquide ») dont le débit était fixé à $35\ ml.mn^{-1}$. Ce gaz était analysé à l'aide d'un catharomètre après avoir été séché dans un piège refroidi (−95°C; mélange n-heptane-azote liquide); le signal de l'analyseur était proportionnel à la quantité instantanée d'hydrogène consommé, donc à la vitesse de réduction. On obtenait ainsi un diagramme de la vitesse de réduction en fonction de la température; l'aire comprise entre la courbe RPT et l'axe des abscisses d'un tel diagramme est proportionnelle à la quantité de matière réductible dans l'échantillon.

Les figures 1 et 2 montrent les diagrammes relatifs aux solides des deux séries $NiSiNa_x$ et $NiSiB_x$. L'examen de ces figures fait ressortir les observations suivantes :

(*a*) le profil de la courbe de réduction de l'oxyde NiO déposé sur la silice non modifiée est complexe. Ceci suggère l'existence d'oxydes NiO de réactivités légèrement différentes;

(*b*) l'addition de Na ou de B à la silice entraîne, dans tous les cas, une diminution de la réductibilité de l'oxyde NiO. Ceci se traduit par un étalement des pics de réduction vers les plus hautes températures.

La complexité du profil de réduction de NiO déposé sur la silice non modifiée peut être due à l'existence d'une faible fraction de NiO en interaction avec le support, par exemple, le nickel échangé à la surface de la silice au cours de l'étape d'imprégnation.

La diminution de réactivité de l'oxyde NiO, lorsque croît la teneur en ajoût du support, est attribuable : (*a*) soit à l'augmentation de la dispersion de l'oxyde NiO, entraînant l'absence de sites de germination de la phase réduite sur les grains les plus petits [7]; une dispersion plus poussée de NiO se traduirait alors par un ralentissement de l'étape de nucléation connue pour être limitative du processus de réduction; (*b*) soit aux modifications des propriétés électroniques de l'oxyde ou de son interaction avec le support, par suite de l'action de l'additif (formation de solutions solides, échange ionique à la surface du support au cours de l'imprégnation...).

Notons enfin que, quoique de caractères acido-basiques très différents, le sodium et le bore, ajoutés au support de silice, entraînent l'un et l'autre une *diminution* de la réductibilité de l'oxyde NiO déposé. Bien qu'il s'agisse d'un support différent, ces résultats vont à l'encontre de ceux obtenus dans le cas de NiO déposé sur des alumines modifiées par le bore ou le fluor [8]. Ceci illustre la complexité du rôle des modificateurs et l'intérêt que présente l'étude exhaustive de leurs mécanismes d'action, pour le contrôle de la réactivité des phases actives déposées sur les supports de catalyseurs les plus courants (Al_2O_3, SiO_2, MgO, ...).

(*) Remise le 12 mai 1980, acceptée après révision le 16 juin 1980.

[1] M. Houalla et B. Delmon, *Comptes rendus*, 289, série C, 1977, p. 77.
[2] F. Delannay, M. Houalla, D. Pirotte et B. Delmon, *Surface and interface Analysis*, 5, 1979, p. 172.
[3] M. Houalla, F. Delannay et B. Delmon, *J. Phys. Chem.* (à paraître).
[4] M. Houalla et B. Delmon, *Comptes rendus*, 290, série D, 1980, p. 301.
[5] M. Houalla, F. Delannay et B. Delmon, *J. Phys. Chem.* (à paraître).
[6] A. Lycourghiotis, C. Defosse, F. Delannay, J. Lemaitre et B. Delmon, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* (à paraître).
[7] B. Delmon, M. Houalla dans *Preparation of Catalysts II*, B. Delmon, P. Grange, P. Jacobs et G. Poncelet, éd., Elsevier, Amsterdam, 1979, p. 439.
[8] H. Lafiteau, E. Neel et J. C. Clement dans *Preparation of Catalysts I*, B. Delmon, P. Jacobs et G. Poncelet, éd., Elsevier, Amsterdam, 1976, p. 393.

Groupe de Physico-Chimie minérale et de Catalyse,
Université catholique de Louvain,
1, place Croix-Du-Sud, B 1348 Louvain-la-Neuve, Belgique.

CHIMIE DU SOLIDE. — *Comparaison des forces d'oscillateurs et sections efficaces laser de verres oxysulfure, sulfure et oxydes dopés au néodyme trivalent.* Note (*) de **François Auzel, Jean-Claude Michel, Jean Flahaut, Anne-Marie Loireau-Lozac'h** et **Micheline Guittard,** transmise par Paul Caro.

Quelques propriétés spectroscopiques comparatives de verres oxysulfure et sulfure sont présentées pour leur utilisation éventuelle en effet laser. Cet effet laser n'a pu être obtenu en configuration mini-laser par pompage avec un laser Argon à 514 nm. La pompe optique est partiellement absorbée par le verre lui-même.

Some comparatives spectroscopic properties of oxysulfur and sulfur glasses are presented for their possible utilisation in laser effect. This laser effect could not be obtained in mini-laser configuration by pumping with a 514 nm argon laser. The optical pump is partially absorbed by the glass itself.

INTRODUCTION. — La recherche de matériaux pour mini-laser à Nd^{3+} a conduit à étudier des matériaux présentant une faible auto-extinction par concentration de façon à pouvoir augmenter le nombre d'ions Nd^{3+} et avoir ainsi un grand gain par unité de longueur. Tel est le cas des cristaux de NdP_5O_{14} [1] et de la chloroapatite ([2], [3]) par exemple. Une autre possibilité est de rechercher des matériaux à grande section efficace par ion. C'est le cas des cristaux d'oxysulfure de lanthane [2], malheureusement difficile à obtenir en assez bonne qualité optique. Comme nous avions obtenu sur des verres phosphate et tellurite l'effet laser en configuration mini-laser, il nous a semblé intéressant de comparer ces verres oxydes à des verres sulfures et oxysulfures pour lesquels on s'attend comme pour leurs homologues cristallisés à une section efficace importante liée à un important effet nephélauxétique ([5], [6]). Nous présentons ici les résultats obtenus pour un verre oxysulfure de composition $(3-x)La_2O_2S+7Ga_2S_3+xNd_2O_2S$ et un verre sulfure de composition $(La_2S_3+3Al_2S_3)_{1-x}+xNd_2S_3$. Nous en comparerons les caractéristiques spectroscopiques à celles que nous avons obtenues par ailleurs pour des verres phosphate et tellurite [4] ainsi qu'à celles de verres sulfures de gallium et aluminium publiées récemment [7].

RÉSULTATS SPECTROSCOPIQUES. — Les préparations des verres sulfures et oxysulfures étudiés ici ont déjà été décrites ainsi que leurs propriétés d'indice ([8], [9]). Il est intéressant de rappeler ici leur grand domaine de transparence de 1 000 à 25 000 cm^{-1} en l'absence de dopage avec cependant une coloration jaune résiduelle. La transmission infrarouge indique

TABLEAU I

Forces d'oscillateur de Nd^{3+} $f(10^6)$

Transition $^4I_{9/2} \rightarrow$	Verre: Oxysulfure	Sulfure Al	Tellurite (4)	Phosphate (4)
$^4F_{3/2}$	1,4	2,43	1,48	1,7
$^4F_{5/2}$, $^2H_{9/2}$	5	6,5	5,2	6,2
$^4S_{3/2}$, $^4F_{7/2}$	4,5	5,3	4,8	5,9
$^4F_{9/2}$	0,3	0,4	0,36	0,43
$^4G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$	22	26	14,6	14,6
$^4G_{9/2}$, $^4G_{7/2}$, $^2K_{13/2}$		7,3	4,53	5,14
T_2, T_4, T_6 $(10^{21} s^{-1})$	83, 34, 40	85, 69, 40	37, 29, 34	24, 24, 19

des phonons de basse énergie ce qui pour les oxysulfures nous fait prévoir des excitations multiphonon peu intenses tout comme cela a été montré pour les verres sulfures [6]. Comme pour les sulfures l'indice des oxysulfures est élevé et du même ordre $n \simeq 2{,}4$ (à 500 nm). Par ailleurs, il faut noter que la nécessité d'une trempe brutale malgré des recuits ultérieurs les rend assez fragiles, ce qui nécessite une découpe à la scie à fil pour la mise en forme.

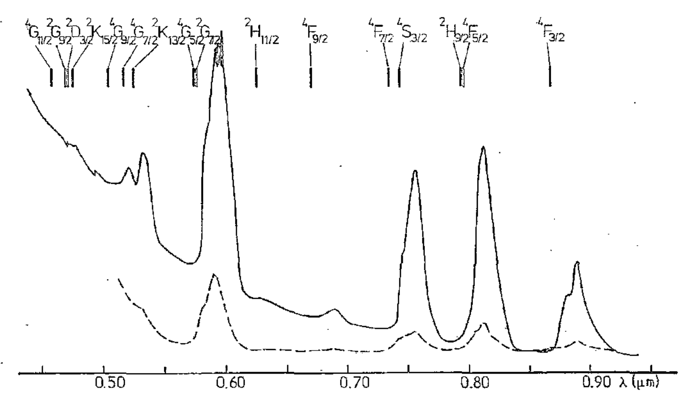


Fig. 1. — Spectre d'absorption d'un verre oxysulfure (— — —) et d'un verre sulfure (aluminium) (———); les traits verticaux représentent les niveaux de l'ion Nd^{3+} libre.

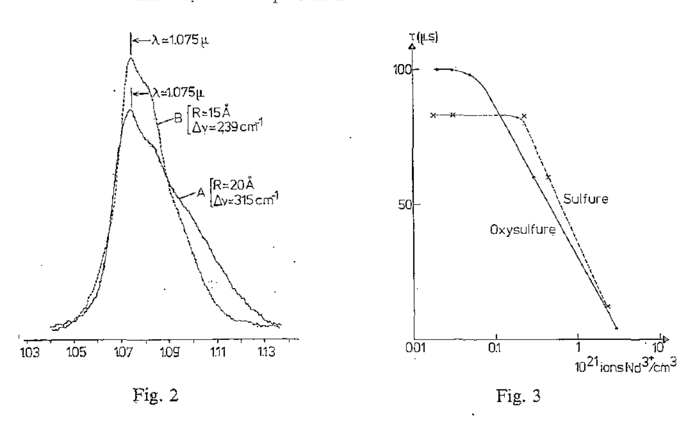


Fig. 2. — Spectre de fluorescence de la transition $^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ pour le verre sulfure (— — —) et oxysulfure (———).

Fig. 3. — Variation de la durée de vie de $^4F_{3/2}$ avec la concentration en Nd^{3+} pour le verre sulfure (— — —) et oxysulfure (———).

Les forces d'oscillateurs sont déterminées par intégration graphique des spectres d'absorptions (*fig.* 1) suivant la méthode déjà décrite [10]. Nous en déduisons les trois paramètres de Judd [11] T_λ qui peuvent à eux seuls caractériser l'ensemble des forces d'oscillateurs. Le tableau I présente les résultats en comparaison avec ceux obtenus pour des verres oxydes; les forces d'oscillateurs sont corrigées pour le champ local à partir de l'indice de réfraction.

Le spectre d'émission de la transition ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ de Nd^{3+} intéressante pour l'effet laser est présentée sur la figure 2 pour les verres sulfures et oxysulfures. On en déduit une largeur de raie effective

$$\Delta\upsilon_{\text{eff}} = \int I(\upsilon)\, d\upsilon / I_{\max}.$$

On obtient $\Delta\upsilon_{\text{eff}} \simeq 315$ et 239 cm^{-1} respectivement pour le verre oxysulfure et sulfure.

A partir des valeurs T_λ et des éléments de matrice de la transition laser, on déduit la force d'oscillateur entre états excités [10] ce qui nous permet d'obtenir la section efficace laser [3] :

$$\sigma_l \simeq \frac{\int \sigma(\upsilon)\, d\upsilon}{\Delta\upsilon_{\text{eff}}} = \frac{1}{\Delta\upsilon_{\text{eff}}} \frac{\pi e^2}{mc^2} \times \left(\frac{2J_1+1}{2J_2+1}\right) \upsilon \sum_\lambda T_\lambda \left| \langle {}^4F_{3/2} \| U^{(\lambda)} | {}^4I_{11/2} \rangle \right|^2.$$

où $\sum$ représente la force d'oscillateur pour la transition laser à la fréquence υ et $J_1 = 9/2$ et $J_2 = 3/2$. $\langle \| U^{(\lambda)} \| \rangle$ a déjà été calculé [12], les valeurs de σ_l et leurs termes de comparaison sont donnés dans le tableau II.

L'auto-extinction est étudiée par la variation des durées de vie de ${}^4F_{3/2}$ en fonction de la concentration (*fig.* 3). En caractérisant l'auto-extinction par le rapport (R) des durées de vie à 10^{-19} et à 10^{21} ions.cm^{-3}, on obtient :

R = 3,3 pour l'oxysulfure;

R = 2,3 pour le sulfure,

que l'on peut comparer à R = 3,5; 3,20 et 1,25 respectivement pour des verres phosphate et tellurite [4] et pour le pentaphosphate de néodyme, référence des matériaux à faible auto-extinction.

A partir du calcul des forces d'oscillateur entre états excités pour les transitions

$${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{J'} \qquad (J' = 15/2,\ 13/2,\ 11/2,\ 9/2),$$

on obtient pour la probabilité totale d'émission radiative de ${}^4F_{3/2}$:

$W_R = 10\,851\ s^{-1}$ pour l'oxysulfure;

$W_R = 15\,564\ s^{-1}$ pour le sulfure,

ce qui donne des durées de vie radiatives τ_0 respectivement de 92 et 64 μs comparables aux valeurs de 100 et 80 μs mesurées à faible concentration; cela indique alors un rendement quantique de ${}^4F_{3/2}$ de l'ordre de 100 % expliqué par des excitations multiphonon négligeables [6].

TABLEAU II

Comparaison des durées de vie radiatives et sections efficaces laser

Section efficace laser	Matrice				
	Oxysulfure	Sulfure Al	Tellurite	Phosphate	NdP_5O_{14}
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ σ laser (10^{+20} cm^2)	4,21	6,9 8,2 (7)	4,7 (4) 2,9 (7)	4,4 (4) 3,9 (7)	8,2 (3)
τ_0 (μs)	92	64 100 (7)	199 (4) 239 (7)	404 (4) 346 (7)	–

Discussion. — La comparaison avec les verres oxydes indique un déplacement néphélauxétique (de 1,065 à 1,075 μ) allant de pair avec les forces d'oscillateurs plus importantes reflétées surtout par des T_2 de valeur triple et dans une moindre mesure une légère augmentation de T_4 et T_6. Les largeurs de raies $\Delta\upsilon_{eff}$ étant équivalentes, on obtient une section efficace laser plus importante pour le sulfure. L'oxysulfure donnant un résultat analogue aux verres tellurite et phosphate. On retrouve le fait qu'un T_2 important semble lié à un fort indice [10]. Tous ces résultats et une auto-extinction des oxysulfure et sulfure inférieure à celle des phosphate et tellurite auraient dû permettre d'obtenir l'effet laser dans des conditions analogues à celles des verres tellurite et phosphate [4]. Cela n'a pas été possible à cause de la dégradation importante des échantillons sous le faisceau de pompage dès 350 mW incidents à 514 nm. On peut relier ce résultat négatif au fait que bien que ces nouveaux verres présentent des paramètres laser meilleurs que les verres oxydes, on observe par ailleurs que l'intensité maximale d'émission sur poudre ($I_{f_{max}}$) considérée comme un facteur de mérite relatif pour les matériaux mini-laser [12] restent pour les verres oxysulfure et sulfure inférieure à celle des verres tellurite et phosphate; restectivement $I_{f_{max}} = 20$ pour $6{,}5.10^{19}\ cm^{-3}$ et 26 pour $3{,}2.10^{19}\ cm^{-3}$ contre 50 pour $3{,}5.10^{20}\ cm^{-3}$ et 35 pour $9.10^{20}\ cm^{-3}$. Cette mesure globale non conforme aux résultats spectroscopiques analytiques indique qu'une désexcitation agit avant que l'énergie de pompe n'atteigne $^4F_{3/2}$. Cela est vraisemblablement causé par l'absorption résiduelle de la matrice montrée par le fond d'absorption croissant pour $\lambda < 600$ nm (*fig.* 1) et qui donne la coloration jaune observée. L'énergie de pompage est alors perdue en chaleur dans la matrice soit par absorption directe à 514 nm et/ou par transfert d'énergie à partir des niveaux de Nd^{3+} situés dans cette région spectrale. Cela pourrait se vérifier directement par un pompage dans $^4F_{3/2}$ à 0,9 μ ou dans $^4F_{5/2}$ $^2H_{9/2}$ à 0,81 μ permettant d'obtenir l'effet laser.

(*) Remise le 30 juin 1980.

[1] H. G. Danielmeyer, *Advances in Lasers*, IV, Decker, 1975.
[2] M. Fadly, J. Ostorero, H. Makram, J. C. Michel et F. Auzel, *The Rare Earths in Modern Science and Technology*, p. 275, G. J. McCarthy et J. J. Rhyne, éd., Plenum, 1978.
[3] J. P. Budin, J. C. Michel et F. Auzel, *J. Applied Phys.*, 50, 1979, p. 641.
[4] J. C. Michel, D. Morin et F. Auzel, *Rev. Phys. Appliquée*, 13, 1978, p. 859.
[5] F. Auzel, J. C. Michel, A. M. Loireau-Lozac'h et M. Guittard, *Proceedings of the Solid State Chemistry European Meeting*, Strasbourg, 22-24 février 1978.
[6] R. Reisfeld et A. Bornstein, *Chem. Phys. Lett.*, 47, 1977, p. 194.
[7] R. Reisfeld, A. Bornstein, J. Flahaut et A. M. Loireau-Lozac'h, *The Rare Earths in Modern Science and Technology*, II, G. J. McCarthy et J. B. Gruber, éd., Plenum, (à paraître).
[8] B. D. Cervelle, S. Jaulmes, P. Laruelle et A. M. Loireau-Lozac'h, *Mat. Res. Bull.*, 15, 1980, p. 159.
[9] M. Guittard, A. M. Loireau-Lozac'h, M. P. Pardo et J. Flahaut, *Mat. Res. Bull.*, 13, 1978, p. 317.
[10] F. Auzel, *Ann. Telecom.*, 24, 1969, p. 199.
[11] B. R. Judd, *Phys. Rev.*, 127, 1962, p. 750.
[12] F. Auzel et J. C. Michel, *Comptes rendus*, 279, série B, 1974, p. 187.
[13] F. Auzel, 2e *Intern. School on Semiconductor Optoelectronics*, Cetniervo, Pologne, 1978, Wiley (à paraître).

F. A. et J.-C. M. : *C.N.E.T.*, 196, *rue de Paris*, 92220 *Bagneux;*
J. F., A.-M. L. L. et M. G. : *Laboratoire de Chimie minérale structurale, Faculté de Pharmacie*, 4, *avenue de l'Observatoire*, 75270 *Paris Cedex* 06.

CHIMIE DE COORDINATION. — *Composés donneur-accepteur π mettant en jeu des complexes de métaux de transition. Premier exemple d'un cas dans lequel donneur et accepteur appartiennent tous deux à cette même catégorie.* Note (*) de **Patrick Cassoux, Leonard Interrante** et **John Kasper**, présentée par Fernand Gallais.

L'action du complexe du nickel du 1.4.8.11-tétraza-5.7.12.14-tétraméthyl (14) annulène, Ni (TATMA), sur le nickel *bis* (dithiolène) Ni (Bdt) ou le TCNQ conduit à des composés donneur-accepteur π présentant à l'état solide des propriétés non usuelles : $[Ni (TATMA)]_2$.[Ni (Bdt)] est semi-conducteur et paramagnétique (1 spin non apparié par entité moléculaire). $[Ni (TATMA)]_2$.[TCNQ] est également semi-conducteur mais diamagnétique. Ces comportements magnétiques suggèrent, dans les deux cas, l'existence d'associations moléculaires à l'état solide.

The reaction of nickel-1,4,8,11-tetraza-5,7,12,14-tetramethyl (14)-annulene, Ni (TATMA), with nickel bis (dithiolene), Ni (Bdt), or with TCNQ provides π-donor-acceptor compounds exhibiting novel solid state properties : $[Ni (TATMA)]_2$.[Ni (Bdt)] is a semiconductor and paramagnetic complex with one unpaired spin per formula unit. $[Ni (TATMA)]_2$.[TCNQ] is also a semiconductor but exhibits no significant unpaired spin density. These results suggest in both cases the possibility of unusual molecular association in the solid state.

INTRODUCTION. — Dans le contexte actuel du grand intérêt manifesté par la communauté scientifique pour les composés moléculaires présentant à l'état solide des propriétés physiques « non usuelles » [1] et en raison des applications technologiques connues ou potentielles [2], il paraît important de préparer et d'étudier de nouveaux composés de ce type.

L'apparition de telles propriétés, magnétiques ou électriques, nouvelles est toujours liée à l'existence d'un arrangement structural particulier obtenu par l'empilement d'entités moléculaires le long d'une direction privilégiée. Certains composés donneur-accepteur π (au sens de Mulliken [3]) constituent l'une des classes de composés présentant de telles propriétés : le tétrathiofulvalène-tétracyanoquinodiméthane, TTF.TCNQ, en est l'archétype [4], mais on peut remarquer qu'en dehors de celui-ci et de ses dérivés proches, peu de donneurs ou d'accepteurs π (par exemple le tétrathiotétracène, TTT, ou le tétracyanonaphtoquinodiméthane, TNAP) ont été découverts, qui satisfassent aux critères électroniques et structuraux de formation de tels systèmes s'organisant autour d'une direction privilégiée. Une analyse théorique de ces critères [5] et, surtout, les résultats d'études effectuées sur des systèmes connus [6] montrent que les bons candidats pour la préparation de composés donneur-accepteur π doivent présenter les caractéristiques suivantes : être des systèmes plans et hautement délocalisés, subir des réactions de transfert d'électrons à des potentiels redox accessibles, sans modification de géométrie et au cours desquelles les électrons sont issus ou se placent dans des orbitales de symétrie π. On peut en particulier proposer [7] une relation empirique entre les potentiels redox du donneur et de l'accepteur

$$E_{1/2} (D \rightarrow D^+ + \bar{e}) - E_{1/2} (A + \bar{e} \rightarrow A^-) = 0{,}1 \rightarrow 0{,}4 \text{ V},$$

qui est satisfaite pour tous les composés donneur-accepteur π à haute conductibilité électrique.

Les dérivés de l'azaannulène [8] (*fig.* 1) semblent remplir cet ensemble de conditions : les complexes du nickel, du cuivre, du palladium et du platine sont connus et peuvent être oxydés réversiblement à partir de l'espèce neutre à 16 électrons π pour donner le cation mono- ou divalent à 15 ou 14 électrons π. Le potentiel de demi-vague pour la première oxydation du complexe du nickel est de 0,11 V, valeur proche de celle relative à la réduction du TCNQ (*fig.* 2) et du nickel *bis*-(dithiolène), Ni (Bdt) (*fig.* 3).

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES. — La synthèse du complexe du nickel du 1.4.8.11-tétraaza-5.7.12.14-tétraméthyl (14) annulène, Ni (TATMA) (*fig.* 1), ainsi que celle du sel $[Ni (TATMA)]^+ [BF_4]^-$, ont été effectuées selon la séquence de modes opératoires décrite par Truex et Holm [8].

M (TATMA)
M = Ni, Cu ou Pd

Fig. 1

La synthèse du *bis* (dimercaptoéthylène)-nickel ou nickel *bis* (dithiolène), Ni (Bdt) (*fig.* 3), ainsi que celle du sel $[Ni (Bdt)]^- [NEt_4]^+$, ont été effectuées indifféremment selon les méthodes décrites dans les références [9] et [10].

TCNQ

Fig. 2

Les analyses élémentaires ont été faites au service d'Analyse du « General Electric R. & D. Center », Schenectady, U.S.A., et au Service central de Microanalyse du C.N.R.S.

Les mesures de conductivité électrique sur poudre compactée ont été effectuées à l'aide d'un dispositif déjà décrit [11]. Les mesures sur monocristal ont été effectuées à température variable selon la méthode « à quatre pointes » [12].

Ni (Bdt)

Fig. 3

La susceptibilité magnétique a été mesurée dans le domaine de température 4,5-300 K par la méthode de Faraday à l'aide de l'appareillage décrit dans [13].

Les spectres X de poudre ont été réalisés à l'aide d'une chambre de Debye et Scherrer en utilisant le rayonnement K_α du cuivre ($\lambda = 1,541\,8$ Å). Les paramètres cristallographiques et groupes spatiaux ont été déterminés à partir de clichés obtenus à l'aide d'une chambre de precession.

SYNTHÈSE ET ÉTUDE DU COMPLEXE $[Ni (TATMA)]_2 . [Ni (Bdt)]$. — On obtient par mélange, sous atmosphère inerte, de solutions saturées à 60°C des composés Ni (TATMA) et Ni (Bdt) dans l'acétonitrile et après refroidissement et filtration du mélange réactionnel, une poudre microcristalline noire. Les spectres X de poudre montrent qu'il s'agit d'un nouveau complexe, défini, différent des composés de départ et les résultats de l'analyse élémentaire ($C_{32}H_{40}N_8S_4Ni_3$, calculé %, C 45,69; H 4,79; N 13,32; Ni 20,94; trouvé %, C 45,3; H 4,9;

N 13,0; Ni 20,72) indiquent la stœchiométrie $[Ni\,(TATMA)]_2.[Ni\,(Bdt)]$. Les mesures de conductivité sur poudre compactée suggèrent un comportement semi-conducteur ($\sigma \simeq 10^{-6}\,\Omega^{-1}.cm^{-1}$), justifiant une étude sur monocristal.

Des monocristaux de taille suffisante pour une étude détaillée de la conductibilité ainsi que pour la détermination de la structure par diffraction des rayons X, ont été obtenus par plusieurs techniques de diffusion lente l'une dans l'autre de solutions saturées dans l'acétonitrile des composés de départ ou bien par diffusion de solutions des sels [Ni (TATMA)] $[BF_4]$ et [Ni (Bdt)] $[NEt_4]$. La conductivité de ces monocristaux, mesurée à température ambiante par la méthode « à quatre pointes », est de $6.10^{-5}\,\Omega^{-1}.cm^{-1}$. L'étude de la variation de la conductivité en fonction de la température (200-300 K) permet de déterminer la valeur de l'énergie d'activation $E_a = 0,23$ eV et confirme qu'il s'agit d'un semi-conducteur.

Ce composé est paramagnétique et l'étude en fonction de la température montre que la susceptibilité magnétique suit une loi de Curie avec un coefficient $C = 4,89\ 10^{-4}$ u.e.m. C.G.S. (en fait, on observe également une contribution antiferromagnétique, $\theta \simeq 1$ K). L'analyse de ces données indique la présence d'un seul spin non apparié par entité moléculaire $[Ni\,(TATMA)]_2.[Ni\,(Bdt)]$ et l'absence d'interactions magnétiques notables. Or, étant donné les potentiels redox des deux composants, on peut s'attendre à un transfert d'électrons important donnant naissance à des ions $[Ni\,(TATMA)]^+$ et $[Ni\,(Bdt)]^-$, qui seraient tous les deux paramagnétiques. Le fait qu'une seul spin se manifeste implique donc l'existence d'associations moléculaires, à l'état solide, non usuelles.

Dans le but d'élucider la nature de ces associations, une étude cristallographique a été entreprise : les premiers résultats, obtenus par la méthode de précession, sont les suivants : symétrie monoclinique; groupe spatial probable $C\,2/m$; paramètres cristallins : $a = 26,88$ Å, $b = 14,14$ Å, $C = 10,18$ Å, $\beta = 114,94°$; $V = 3509,5$ Å^3; $Z = 4$; densité expérimentale déterminée par flottation $\rho_{exp} = 1,596$; $\rho_X = 1,59$.

Synthèse et étude du complexe $[Ni\,(TATMA)]_2.[TCNQ]$. — On obtient comme précédemment par mélange, sous atmosphère inerte, de solutions saturées à 60°C de Ni (TATMA) et de TCNQ dans l'acétonitrile et après refroidissement et filtration du mélange réactionnel, une poudre microcristalline violette. Les résultats de l'analyse élémentaire ($C_{40}H_{40}N_{12}Ni_2$, calculé %, C 59,59; H 5,00; N 20,85; trouvé %, C 59,76; H 4,63; N 20,71) indiquent la stœchiométrie $[Ni\,(TATMA)]_2.[TCNQ]$.

Les mesures de conductivité sur poudre compactée suggèrent à nouveau un comportement semi-conducteur ($\sigma \simeq 10^{-6}\,\Omega^{-1}.cm^{-1}$). Des monocristaux ont été préparés par différentes techniques de diffusion. Toutefois, comme le montrent les spectres X de poudre, plusieurs formes cristallines peuvent être obtenus selon les conditions opératoires : vitesse de diffusion, diffusion de solutions des composants neutre Ni (TATMA) et TCNQ ou bien de solutions des sels [Ni (TATMA)] $[BF_4]$ et Li [TCNQ]. L'une de ces formes cristallines est identique à l'échantillon préparé initialement. Il présente une conductivité, mesurée sur monocristal, assez élevée : $\sigma = 1,4.10^{-3}\,\Omega^{-1}.cm^{-1}$ et l'énergie d'activation, déterminée par une étude à température variable est remarquablement faible, $E_a = 0,1$ eV.

C'est toutefois le comportement magnétique qui se révèle le plus intéressant. En effet, cette fois en dépit de la présence probable d'espèces ioniques $[Ni\,(TATMA)]^+$ et $[TCNQ]^-$, ce composé est diamagnétique, ce qui suggère à nouveau la possibilité d'associations moléculaires, à l'état solide, non usuelles mais différentes de celles rencontrées précédemment.

CONCLUSION. — La réaction du [Ni (TATMA)] avec des donneurs π comme le [Ni (Bdt)] ou le TCNQ conduit à des complexes donneur-accepteur π présentant à l'état solide des propriétés électriques et magnétiques non usuelles. Ces dernières suggèrent l'existence d'associations moléculaires à l'état solide. Les valeurs de la conductivité et de l'énergie d'activation de ces semi-conducteurs indiquent par ailleurs que l'empilement n'est pas de type segrégué et que l'état de valence mixte n'est pas obtenu (conditions nécessaires [6] pour obtenir un conducteur de type métallique). Cela nous semble dû à des transferts de charge si importants qu'ils aboutissent à la formation d'ions. Notons enfin que $[Ni\ (TATMA)]_2$. [Ni (Bdt)] est le premier exemple connu d'un composé donneur-accepteur π dont le donneur et l'accepteur sont tous deux des complexes de métaux de transition.

(*) Remise le 16 juin 1980.

[1] A. EPSTEIN et J. MILLER, *Pour la Science*, 1979, p. 81.

[2] S. YOSHIMURA, *Molecular Metals*, p. 471, Plenum Press, New York, 1979.

[3] R. S. MULLIKEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1952, p. 600; *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 75, 1956, p. 845.

[4] I. F. SHCHEGOLEV, *Phys. Status Solidi*, (*a*), 12, 1972, p. 9; H. R. ZELLER, *Advan. Solid State Phys.* (*Festkörperprobleme*), 13, 1973, p. 31.

[5] J. S. MILLER et A. EPSTEIN, *Progr. Inorg. Chem.*, 20, 1976, p. 1.

[6] A. F. GARITO et A. J. HEEGER, *Acc. Chem. Res.*, 7, 1974, p. 232.

[7] L. V. INTERRANTE, *An. New York Acad. Sc.*, 313, 1978, p. 407.

[8] T. J. TRUEX et R. H. HOLM, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 4529.

[9] G. HOYER, W. DIETZSCH, H. HENNIG et W. SCHROTH, *Chem. Ber.*, 102, 1969, p. 603.

[10] K. W. BROWALL et L. V. INTERRANTE, *J. Coord. Chem.*, 3, 1973, p. 27.

[11] P. CASSOUX et A. GLEIZES, *Inorg. Chem.*, 19, 1980, p. 665.

[12] K. LARK-HOROVITZ, V. A. JOHNSON, *Methods of Experimental Physics. Solid State Physics*, 6, part. B, Academic Press, New York, 1959.

[13] I. S. JACOBS, J. W. BRAY, H. R. HART Jr, L. V. INTERRANTE, J. S. KASPER, G. D. WATKINS, P. E. PROBER et J. C. BONNER, *Phys. Rev.* B, 14, 1976, p. 3036.

P. C. : *Laboratoire de Chimie de Coordination du C.N.R.S. associé à l'Université Paul Sabatier, 205, route de Narbonne*, 31400 *Toulouse;*

L. I. et J. K. : *General Electric Research and Development,* P. O. Box 8, *Schenectady, New York, NY* 12301, *U.S.A.*

CHIMIE ORGANIQUE : STRUCTURE ET RÉACTIVITÉ. — *Établissement de la courbe de Karplus $^3J(P-P)$ caractéristique des sulfures de diphosphines-1.2.* Note (*) de **René Couffignal, Henri B. Kagan**, Correspondant de l'Académie, **François Mathey, Odile Samuel** et **Catherine Santini.**

Plusieurs sulfures de diphosphines-1,2 de géométrie connue ont été étudiées par RMN ^{31}P. Il a été ainsi possible de reconstituer l'équation de Karplus reliant $^3J(P-P)$ à l'angle dièdre P—C—C—P.

Several sulfides of 1,2-diphosphines of known geometry have been studied by ^{31}P NMR. It was thus possible to find out the Karplus equation correlating $^3J(P-P)$ to the dihedral angle P—C—C—P.

Le développement rapide de la catalyse asymétrique à l'aide de complexes chiraux ([1], [2]) a entraîné la synthèse de nouvelles familles de diphosphines chirales. Après les diphosphines-1.4 chirales dont la diop **1** est un représentant connu ([3], [4]) ce sont les diphosphines-1.2

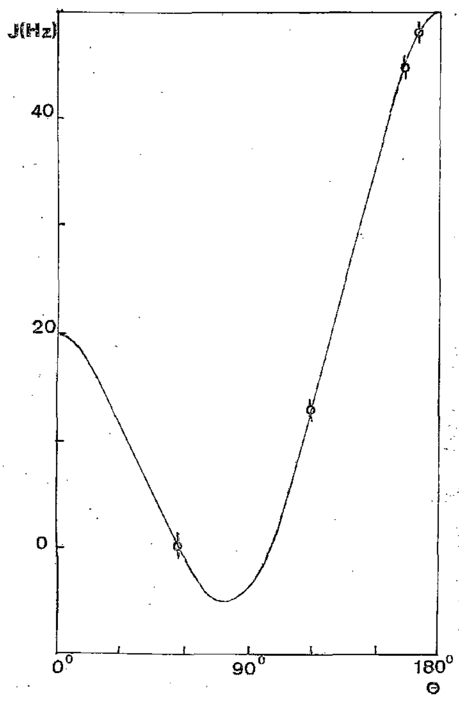


Fig. 1. — Variations de $^3J(P-P)$ dans les composés **3** *a*, **4** *a* **5** et **6**.
La courbe correspond à la relation $J(\Theta) = 19{,}1 \cos 2\Theta - 14{,}5 \cos \Theta + 15{,}3$.

qui ont attiré l'attention. Le chiraphos **2** est un coordinat particulièrement efficace [5], des modèles plus élaborés commencent à être synthétisés. Par exemple, nous avons récemment préparé le phellanphos **3** [6] ainsi que le nopaphos **4** [7]. Ces diphosphines sont oxydables et sont stockées sous forme de leurs sulfures **3** *a* et **4** *a*. Nous avons étudié la RMN ^{31}P de ces

1 2

3 3 a

4 4 a

5 (jonction exo)

6 (jonction endo)

7 (jonction endo)

Fig. 2

composés et mesuré les couplages phosphore-phosphore. L'utilisation d'une équation de Karplus $^3J_{P-C}$ récemment établie par Quin [8] nous a permis sans ambiguïté d'établir la *stéréochimie de* 3*a* et 4*a* ainsi que la conformation de 4*a* (proche d'une conformation 1.3-diplanaire [9]). Il devient donc possible de disposer de deux valeurs $^3J_{P-P}$ et des angles dièdres correspondants. Nous avons d'autre part [10] déterminé la structure des deux diphosphines **5** et **6** et mesuré (tableau) les couplages $^3J_{P-P}$. Suffisamment de données

Tableau

Valeurs de $^3J(P-P)$ et des angles dièdres de divers sulfures de diphosphine-1.2.

$^3J(P-P)$ (Hz)	0	12,5	45	48,5
Angle dièdre (deg)	56	120	163	170
Composé et référence	**5**	3*a*	**6**	4*a*
	[10]	[7]	[10]	[7]

expérimentales (tableau) sont donc dès maintenant disponibles pour établir pour la première fois l'équation de Karplus $^3J_{P-P}=A\cos 2\Theta+B\cos\Theta+C$ [11], où A, B, C sont des paramètres caractéristiques du système étudié, Θ étant l'angle dièdre. Le calcul donne $A=19{,}1$, $B=-14{,}5$, $C=15{,}3$. La courbe correspondante est dessinée sur la figure 1. Elle présente un minimum pour 80°. Cette courbe devrait être un outil utile pour établir la stéréochimie de nouvelles diphosphines chirales qu'il suffit de transformer préalablement en leurs sulfures.

D'autre part une courbe très voisine peut vraisemblablement s'appliquer aux *oxydes* de diphosphines-1.2. A l'appui de cette affirmation, on peut considérer le cas du dioxyde **7** correspondant au disulfure **6**. Comme il est bien établi que les oxydes et sulfures de phosphines correspondants R_3PO et R_3PS ont une géométrie analogue [12], il paraît évident que l'angle dièdre P–C–C–P est voisin dans **6** et **7**. Or **7** présente à peu près le même couplage $^3J(P-P)$ que **6** (39 Hz). Cette observation a une conséquence intéressante. Une série de mesures de couplages $^3J(P-P)$ a été en effet effectuée sur des oxydes de diphosphino-1.2-éthanes $Ph_2P-CH_2-CH_2-P(R)Ph$ [13]. Les résultats [$49\text{ Hz}\leqq {}^3J(P-P)\leqq 51\text{ Hz}$] impliquent une conformation *trans* pour ces oxydes en solution. Il est très satisfaisant de remarquer à ce propos que la conformation du bis(diphénylphosphino)-1.2-éthane est déjà *trans* à l'état cristallin [14]. Bien entendu, l'utilisation de cette courbe présuppose que les carbones effectuant la liaison entre les deux phosphores sont sp_3, la présence de carbone sp_2 modifiant sensiblement les couplages $^3J(P-P)$.

M. Burgada nous a aidé pour l'enregistrement des spectres ^{31}P de 3*a* et 4*a*.

(*) Remise le 7 juillet 1980.

[1] H. B. Kagan et J. C. Fiaud, *Topics in Stereochemistry*, 10, 1978, p. 175.
[2] D. Valentine et J. W. Scott, *Synthesis*, 1978, p. 329.
[3] H. B. Kagan et T. P. Dang, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 6429.
[4] P. Pino et G. Consiglio, *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis*, 147, 1977, T. Tsutsui et R. Ugo, éd., Plenum.
[5] M. D. Fryzuk et B. Bosnich, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99, 1977, p. 6262.
[6] M. Lauer, O. Samuel et H. B. Kagan, *J. Organometal. Chem.*, 177, 1979, p. 309.
[7] Travail inédit, mémoire en préparation.
[8] L. D. Quin, M. J. Gallagher, G. T. Cunkle et D. B. Chesnut, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102, 1980, p. 3136.

[9] R. BUCOURT, *Topics in Stereochem.*, 8, 1974, p. 159.

[10] C. SANTINI, J. FISCHER, F. MATHEY et A. MITSCHLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102, 1980.

[11] M. KARPLUS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2870.

[12] Voir par exemple le cas de Me_3PO et Me_3PS; C. J. WILKINS, H. HAGEN, L. HEDBERG, Q. SHEN et K. HEDBERG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 1975, p. 6352.

[13] S. O. GRIM, J. DEL GAUDIO, R. P. MOLENDA, C. A. TOLMAN et J. P. JESSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 1974, p. 3416.

[14] C. PELIZZI et G. PELIZZI, *Acta Cryst.*, B 35, 1979, p. 1785.

R. C., H. B. K. et O. S. : *Laboratoire de Synthèse asymétrique, associé au C.N.R.S., Université Paris-Sud*, 91405 *Orsay;*

F. M. et C. S. : *Laboratoire C.N.R.S.-S.N.P.E.*, 2-8, *rue Henri-Dunant*, B.P. n° 28, 94320 *Thiais*.

CHIMIE PHYSIQUE ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE. — *Étude par autodiffusion de la phase isotrope du ternaire cholate de sodium-décanol-eau.* Note (*) de **Huguette Fabre, Nicole Kamenka, Björn Lindman** et **Bernard Brun**, transmise par Max Mousseron.

On a déterminé les coefficients d'autodiffusion des ions sodium, cholate, chlorure et du décanol dans la vaste zone homogène du système ternaire cholate de sodium-décanol-eau, en fonction du pourcentage en décanol. Dans tous les cas, les mobilités translationnelles varient graduellement, il n'apparaît pas une transition nette entre des agrégats de type normal et de type inverse. La diffusion de l'ion chlorure indique que des agrégats normaux et inverses bien définis peuvent exister respectivement pour les pourcentages les plus bas et les plus élevés en décanol.

The self-diffusion coefficients of cholate ions, of sodium ions, of chloride ions and of decanol were determined as a function of decanol content for the extensive solution phase of the three-component system, sodium cholate-decanol-water. In all cases there is a gradual variation in the translational mobilities and no distinct transition between aggregates of the normal and the reversed type is indicated. As indicated by the chloride ion diffusion, there may be well-defined normal and reversed aggregates, respectively, only at the very lowest and highest decanol contents.

Les solutions aqueuses de sels biliaires, en particulier de cholate de sodium, sont susceptibles de solubiliser des quantités de décanol qui augmentent avec la quantité en sel biliaire. Bien plus, pour certains rapports de concentration entre le sel et le décanol, l'eau et l'alcool sont solubles en presque toutes proportions. Cette propriété se traduit sur le diagramme ternaire du sel biliaire, de l'alcool et de l'eau (*fig.*) par une transition continue à l'intérieur de la phase L entre une solution homogène de sel dans l'eau et une solution homogène de (sel + eau) dans le décanol. L'évolution de la structure de la phase L a été étudiée par K. Fontell [1]; nous exposons dans cette Note des résultats obtenus par autodiffusion concernant l'influence de quantités croissantes de décanol sur la structure des solutions de cholate de sodium.

Nous avons déterminé par la méthode du capillaire les coefficients d'autodiffusion des entités cinétiques suivantes, chacune étant marquée par l'isotope radioactif approprié : l'ion sodium, l'ion chlorure, l'ion cholate, le décanol en fonction de la quantité en décanol du ternaire. Les résultats sont portés dans la figure. La température est fixée à 33°C.

Ces premières mesures concernent un rapport, R, fixé cholate de sodium/eau en poids, égal à 1,22 (55 g de cholate de sodium dans 45 g d'eau). La solution aqueuse de départ correspond à une concentration en cholate de sodium très importante égale à 2,84 mole. kg^{-1}.

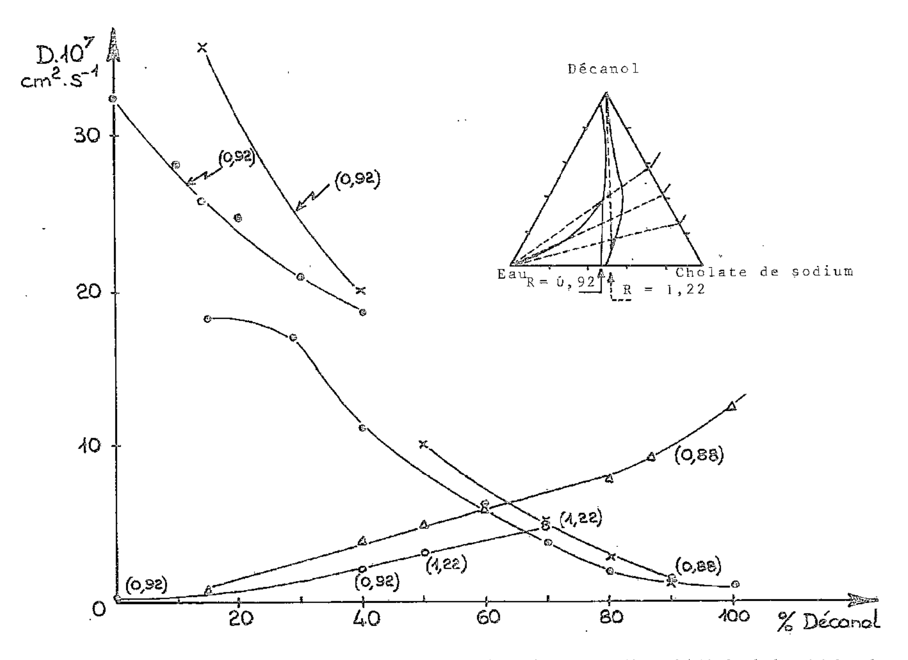
Nous avons montré [2] que, même pour des concentrations plus faibles en cholate de sodium (0,5 mole. kg^{-1}), pratiquement tout le sel biliaire est agrégé. Donc si l'on marque la solution aqueuse de cholate de sodium par du cholate ^{14}C, on obtient effectivement le coefficient d'autodiffusion des agrégats. Ainsi pour R = 0,73, (1,67 mole. kg^{-1}), nous avons trouvé $D_{Ch} = 0{,}9 . 10^{-7}\ cm^2 . s^{-1}$ et pour R = 0,92, $D_{Ch} = 0{,}5 . 10^{-7}\ cm^2 . s^{-1}$.

On sait, par ailleurs, que l'agrégation des sels biliaires est différente de la micellisation ([3]-[4]); elle est progressive et lorsque l'on atteint de telles concentrations, Fontell [1] pense que les agrégats de cholate de sodium sont très asymétriques. Cette hypothèse a été confirmée par l'agrégation d'autres sels biliaires [5]; en fait, pour de telles concentrations, il est peut être difficile d'obtenir des structures bien définies, car un calcul simple montre qu'il n'existe en solution qu'à peu près 20 molécules d'eau par molécule de cholate et on a montré que pour des solutions de cholate de sodium de concentration 0,5 mole. kg^{-1}, l'hydratation des agrégats est importante et égale à 40.

Lorsque l'on ajoute du décanol, on peut voir une évolution à peu près continue des coefficients d'autodiffusion.

Ainsi $D_{déc}$ et D_{Ch} augmentent avec $D_{déc} > D_{Ch}$; D_{Cl} et D_{Na} diminuent pour atteindre des valeurs très faibles : 2.10^{-7} $cm^2.s^{-1}$ pour le plus fort pourcentage en décanol.

Lorsque l'on a une telle phase homogène, pour de faibles pourcentages en décanol, on peut penser que le milieu extérieur est aqueux, il y a formation d'agrégats de type « normal » qui solubilisent le composé organique et pour de forts pourcentages en décanol, que le milieu extérieur est organique, il y a formation d'agrégats de type « inverse » dont les parties



Variation des coefficients d'autodiffusion de l'ion chlorure (x), du sodium (⊖), du décanol (Δ), du cholate (o) dans la phase continue du ternaire cholate de sodium-décanol-eau à 33°C. Le rapport cholate/eau est égal à 1,22 en poids, sauf indications contraires sur la figure où il est alors explicité (0,92) (0,88). Sur le diagramme cholate-décanol-eau d'après Fontell (2), sont portées les droites représentant les rapports R cholate/eau avec en traits pleins R = 0,92 et en pointillés R = 1,22.

hydrophobes sont tournées vers le solvant organique et les têtes polaires vers le centre aqueux contenant les contre-ions; entre ces deux domaines existe une zone de transition avec une structure complexe des agrégats.

Ce modèle est caractérisé par une variation nette des coefficients d'autodiffusion :

– l'ion sodium par exemple, en solution de type normal, voit son coefficient d'autodiffusion abaissé par rapport à celui qu'il a dans une solution saline diluée, les ions sodium se liant aux agrégats formés; lorsqu'il est bloqué au centre d'agrégats de type inverse en solution organique, D_{Na} devient très faible [6];

– l'ion chlorure est, suivant ce modèle, soit libre en solution aqueuse, soit bloqué comme l'ion sodium en milieu de type inverse, donc la variation de D_{Cl} doit être nette (D_{Cl} dans une solution de NaCl à 33°C = $2,26.10^{-5}$ $cm^2.s^{-1}$, le coefficient d'autodiffusion d'agrégats de type inverse ~ 10^{-7} $cm^2.s^{-1}$);

— le décanol en solution normale est solubilisé en totalité dans les agrégats; en solution décanolique il se partage entre la matière micellaire inverse et le solvant propre.

Tant qu'il existe des agrégats de type normal, $D_{déc}$ doit donc être très faible et, comme en fonction de la proportion en décanol ajouté avec ce modèle, la taille des agrégats augmente, $D_{déc}$ doit diminuer. Enfin, même s'il y a un peu d'ions cholate libres en solution, ils participent à la valeur observée de D_{Ch}, on doit donc avoir, $D_{déc} \leqslant D_{Ch}$. En solution décanolique, $D_{déc}$ augmente lorsque le pourcentage en décanol croît pour atteindre la valeur de $D_{déc}$ dans le décanol.

Comparons nos résultats expérimentaux avec l'évolution que nous venons de décrire pour un modèle : agrégats normaux, zone de transition, agrégats inverses.

Tout d'abord, on ne voit aucun domaine net d'après la variation de tous les coefficients d'autodiffusion; l'évolution entre les solutions aqueuses et les solutions organiques est progressive quand on ajoute des quantités croissantes de décanol, résultat en accord avec ceux obtenus par Fontell [1] en utilisant d'autres techniques expérimentales.

La variation du coefficient d'autodiffusion de l'ion sodium montre qu'il existe un rapport de 10 entre la valeur de D_{Na} pour 15 % de décanol ajouté et la valeur de D_{Na} pour 90 % de décanol ajouté. Ce rapport est donc bien inférieur à ce que l'on obtient pour des modèles typiques de phases L_1 normale et L_2 inverses. Pour le ternaire *n*-octanoate-eau-décanol, nous avons trouvé [6] un facteur 100 entre les valeurs de D_{Na} dans les phases L_1 et L_2.

D_{Cl} rend compte de la capacité d'un ion non engagé dans ces phénomènes d'agrégation de diffuser dans un milieu continu aqueux. Même pour un pourcentage faible en décanol (13 %), la valeur de $D_{Cl} = 35,2.10^{-7}$ cm^2.s^{-1} est très inférieure à celle mesurée dans des solutions micellaires ($D_{Cl} = 116.10^{-7}$ cm^2.s^{-1} pour une solution molaire de *n*-octanoate), mais la fraction volumique de l'eau est beaucoup plus faible dans les solutions de cholate étudiées ici. Cependant, en solution micellaire normale, $D_{Cl} > D_{Na}$ et c'est ce résultat que l'on observe ici pour les plus faibles pourcentages en décanol. On peut donc supposer dans ce cas que les agrégats sont de type normal.

Dans le domaine de la phase L exploitée où le pourcentage en décanol est supérieur à 50 %, D_{Na} et D_{Cl} sont très proches et diminuent progressivement. La zone de transition est donc très importante, en effet c'est pour un pourcentage en décanol de l'ordre de 90 % que les valeurs de D_{Cl} et de D_{Na} sont compatibles avec un modèle d'agrégats inverses où les ions sont bloqués dans le centre aqueux.

$D_{déc}$ et D_{Ch} augmentent lorsque la quantité en décanol augmente et $D_{déc}$ est supérieur à D_{Ch}. Cette évolution est donc incompatible avec un modèle d'agrégats normaux solubilisant du décanol. La transition de micelles normales vers des micelles inverses données par Fontell entre les rapports 2/1 et 4/1 de décanol sur sel biliaire est infirmée par l'augmentation progressive des valeurs trouvées pour les coefficients d'autodiffusion du décanol et du cholate, la zone de transition semble beaucoup plus grande.

Nos résultats suggèrent donc que le modèle de transition entre une phase normale et une phase micellaire inverse ne s'applique pas pour l'évolution de solutions aqueuses de cholate de sodium (de rapport cholate/eau égal à 1,22 en poids) auxquelles on ajoute des quantités croissantes de décanol. S'il existe des agrégats de type inverse, comme pour les tensioactifs formant des micelles, ils ne semblent apparaître que pour de fortes concentrations en décanol; il semble que l'on ne puisse distinguer nettement un domaine où le solvant est aqueux et un domaine où le solvant est organique; peut être est-on plus près de la structure de ces solutions en supposant que la structure de la solution aqueuse de cholate est mal définie et que l'apport de décanol entraîne l'apparition d'une structure complexe continue à la fois en

substance organique et aqueuse. La détermination de la mobilité translationnelle des molécules d'eau est nécessaire pour préciser la structure de la phase L. Ces mesures en cours au laboratoire demandent un marquage de l'eau à l'O^{18} car les protons de l'eau marquée au tritium s'échangent avec ceux des oxhydriles du sel biliaire et du décanol.

(*) Remise le 16 juin 1980; acceptée le 7 juillet 1980.

[1] K. FONTELL, *Kolloid-Z.Z. Polym.*, 250, 1972, p. 825.

[2] B. LINDMAN, N. KAMENKA, H. FABRE, J. ULMIUS et T. WIELOCH, *Article* soumis au *J. Colloid Interface Sc.*

[3] D. M. SMALL, *The Bile Acids*, Plenum, New York, I, 1971, p. 249.

[4] H. DJAVANBAKHT, K. M. KALE et R. ZANA, *J. Colloid Interface Sc.*, 59, 1977, p. 139.

[5] N. A. MAZER, M. C. CAREY, G. B. BENEDEK, *Micellization, Solubilization and Microemulsions*, Plenum, 1977, p. 383.

[6] N. KAMENKA, H. FABRE et B. LINDMAN, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 1045.

B. L. : *Faculty of Science, University of Lund, Chemical Center, Physical Chemistry* 1, *POB* 740, *S* 22007 *Lund* 7, *Suède;*

H. F., N. K. et B. B. : *Laboratoire des Interactions moléculaires, U.S.T.L., place Eugène-Bataillon,* 34060 *Montpellier Cedex.*

CINÉTIQUE. — *Rôle et influence des anions stables ou réductibles sur la dissolution anodique du nickel en milieu acide.* Note (*) de **Ange Casanova, André Jouanneau** et **Marie-Claude Petit,** transmise par Michel Combarnous.

A partir d'une approche expérimentale fine du comportement anodique du nickel en milieu acide, il est possible de simuler un schéma réactionnel complexe. Ainsi, au voisinage du potentiel de corrosion du métal, les différents anions de la solution peuvent être stables ou réductibles. Nous montrons que les oxyanions réductibles ont un important effet de blocage et protègent la surface métallique.

From an experimental approach of the anodic behaviour of nickel in acid media, we show that it is possible to simulate completely a very complex reaction scheme. So, in the metal corrosion potential range, the different anions can be stable or reducible. The reducible oxyanions have an important blocking effect and protect the surface.

1. Le comportement d'un métal, en milieu acide, dépend non seulement du pH, mais également de la nature et de la concentration des autres ions de la solution : le système électrochimique est caractérisé par le potentiel d'équilibre du métal, et par les potentiels redox des différents ions de la solution. De nombreux auteurs ont étudié plus particulièrement le rôle du pH de la solution [1]. Pour notre part, notre étude a porté principalement, sur des solutions à pH constant, mais à concentration d'anions variable [2]. Au voisinage du potentiel de corrosion du nickel, en milieu acide pH = 0, plusieurs réactions peuvent avoir lieu simultanément à l'interface métal-solution : réduction des ions H^+, et de certains anions, dissolution et passivation du nickel.

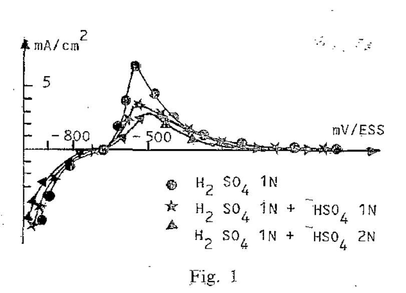


Fig. 1

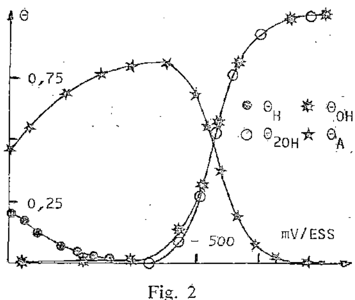


Fig. 2

Fig. 1. — Courbes expérimentales potentiocinétiques du nickel en présence d'anions HSO_4^-.

Fig. 2. — Évolution des taux de recouvrement, en fonction du potentiel, des intermédiaires adsorbés à l'interface nickel $-H_2SO_4$N (A représente HSO_4^-).

Les courbes de polarisation sont tracées en régime potentiocinétique (30 mV/mn), avec correction de chute ohmique, en utilisant une électrode tournante afin d'éliminer les polarisations de concentration. Nous étudions le comportement du nickel en présence d'anions stables HSO_4^-, ou faiblement réductibles ClO_4^-; du dégagement d'hydrogène à la passivation du métal. Le potentiel de corrosion du nickel dépend de la nature et de la concentration des anions. A partir des résultats expérimentaux, nous proposons un modèle réactionnel général dans lequel nous supposons que les réactions électrochimiques de transfert de charges, activées par le potentiel, se font à partir d'intermédiaires adsorbés [3]. Nous reprenons et complétons ainsi des résultats obtenus dans des travaux antérieurs [4].

2. Ions stables. — En milieu acide les anions HSO_4^- ne sont pas réductibles. La figure 1 donne l'allure des courbes de polarisation expérimentales : le potentiel de corrosion et

l'amplitude du pic d'activité dépendent de la concentration des ions HSO_4^-. Nous proposons le mécanisme réactionnel suivant [5] :

De −1 000 mV à −650 mV/E.S.S. (potentiel d'équilibre H^+/H_2), les ions H^+ sont susceptibles de se réduire en deux étapes successives :

$$H^+ + e \rightarrow (Ni-H)_{ads}, \quad v_1 = k_1 |H^+| (1-\Sigma\Theta) \exp b_1 V,$$
$$(Ni-H)_{ads} + H^+ + e \rightarrow Ni + H_2, \quad v_2 = k_2 |H^+| \Theta_H \exp b_2 V,$$

où Θ_H représente le taux de recouvrement de l'électrode par l'intermédiaire $(Ni-H)_{ads}$, k et b les constantes de la réaction électrochimique d'activation par le potentiel.

Au-dessus de −900 mV/E.S.S. (potentiel d'équilibre du nickel), la surface de nickel, polarisée positivement, attire les différents anions, OH^- et HSO_4^-, de la solution, les atomes de nickel s'oxydent alors partiellement dans l'intermédiaire formé

$$Ni + OH^- \rightarrow (Ni^+ - OH^-)_{ads} + e, \quad v_3 = k_3 |OH^-| (1-\Sigma\Theta) \exp b_3 V,$$
$$Ni + HSO_4^- \rightarrow (Ni^+ - HSO_4^-)_{ads} + e, \quad v_4 = k_4 |HSO_4^-| (1-\Sigma\Theta) \exp b_4 V.$$

Dans une deuxième étape, l'action des anions se différencie, les ions OH^- conduisent à la passivation du nickel

$$(Ni.OH^-)_{ads} + OH^- \rightleftarrows (Ni^{++} - 2OH^-)_{ads} + e,$$
$$v_5 = k_5 |OH^-| \Theta_{OH} \exp b_5 V, \quad v_6 = k_6 \Theta_{2OH} \exp b_6 V.$$

Au contraire, les anions HSO_4^- conduisent à la dissolution du métal

$$(Ni^+ - HSO_4^-)_{ads} \rightarrow Ni^{++} + HSO_4^- + e, \quad v_7 = k_7 \Theta_{HSO_4} \exp b_7 V,$$
$$(Ni^+ - OH^-)_{ads} + HSO_4^- \rightarrow Ni^{++} + HSO_4^- + OH^- + e,$$
$$v_8 = k_8 |HSO_4^-| \Theta_{OH} \exp b_8 V.$$

A partir de ce modèle, les courants cathodique et anodique globaux sont :

$$I_c = z F (v_1 + v_2) = f(V, \Theta_i, |H^+|),$$
$$I_a = z F (v_3 + v_4 + v_5 + v_6 + v_7 + v_8) = f(V, \Theta_i, |\Theta H^-|, |HSO_4^-|).$$

En supposant que pour un potentiel V donné, les différents taux de recouvrement Θ_i de la surface sont stationnaires, nous pouvons déterminer leur valeur

$$\frac{d\Theta_H}{dt} = v_1 - v_2 = 0,$$

d'où

$$\Theta_H = \frac{k_1 |H^+| (1 - \Theta_{HSO_4^-} \Theta_{OH}) \exp b_1 V}{k_1 |H^+| \exp b_1 V + k_2 |H^+| \exp b_2 V}, \quad \Theta_{OH}, \quad \Theta_{2OH}, \quad \Theta_{HSO_4}.$$

La figure 2 représente l'évolution des différents intermédiaires adsorbés : H^+, OH^-, HSO_4^- et $2OH^-$ pour une solution H_2SO_4 N. Nous remarquons que les ions H^+ disparaissent de la surface vers −650 mV/E.S.S.; qu'au voisinage du potentiel de corrosion du nickel, ce sont les anions HSO_4^- qui occupent principalement la surface; mais qu'au-delà de −400 mV, l'électrode est entièrement passivée par l'intermédiaire $(Ni^{++} - 2OH^-)_{ads}$.

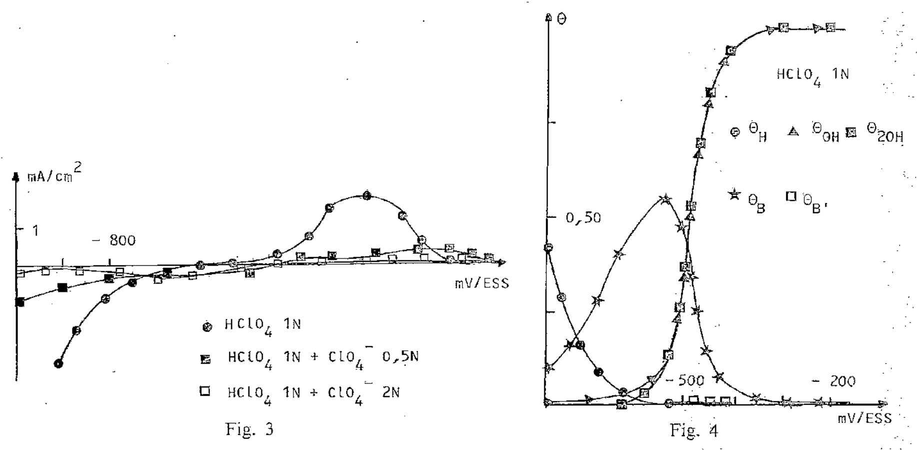


Fig. 3 Fig. 4

Fig. 3. — Courbes expérimentales potentiocinétiques du nickel en présence d'anions ClO_4.

Fig. 4. — Évolution des taux de recouvrement, en fonction du potentiel, des intermédiaires adsorbés à l'interface nickel $-HClO_4$N (B représente ClO_4^- et B' ClO_3^-).

3. Oxyanions réductibles. — La même étude a été faite dans des solutions perchloriques; dans ce domaine de potentiel, les anions ClO_4^- sont faiblement réductibles [6]. La figure 3 représente l'évolution des courbes de polarisation expérimentales : les potentiels de corrosion et du pic d'activité sont plus anodiques qu'en milieu sulfurique. Le mécanisme réactionnel proposé a les mêmes bases, les réactions 1, 2, 3, 4, 5 et 6 restent identiques; cependant les anions ClO_4^- ont une faible tendance à être réduits, la réaction 4 :

$$\mathrm{Ni}+\mathrm{ClO_4^-} \rightarrow (\mathrm{Ni^+}-\mathrm{ClO_4^-})_{\mathrm{ads}}+e, \qquad v_4=k_4\,|\mathrm{ClO_4^-}|\,(1-\Sigma\Theta)\exp b_4\mathrm{V},$$

est alors suivie par les deux étapes successives :

$$(\mathrm{Ni^+}-\mathrm{ClO_4^-})_{\mathrm{ads}}+2e \rightarrow (\mathrm{Ni^+}-\mathrm{ClO_3^-})_{\mathrm{ads}}, \qquad v'_7=k'_7\,\Theta_{\mathrm{ClO_4}}\exp b_{7'}\mathrm{V},$$

$$(\mathrm{Ni^+}-\mathrm{ClO_3^-})_{\mathrm{ads}} \rightarrow \mathrm{Ni^{++}}+\mathrm{ClO_3^-}+e, \qquad v'_8=k'_8\,\Theta_{\mathrm{ClO_3}}\exp b_{8'}\mathrm{V},$$

ainsi le courant cathodique devient dans ce cas

$$\mathrm{I}_c=z\mathrm{F}(v_1+v_2+v_{7'})=f(\mathrm{V},\Theta_i,|\mathrm{H^+}|.|\mathrm{ClO_4^-}|)$$

et le courant anodique

$$\mathrm{I}_a=z\mathrm{F}(v_3+v_4+v_5+v_6+v_{8'})=f(\mathrm{V},\Theta_i,|\mathrm{OH^-}|,|\mathrm{ClO_4^-}|).$$

La figure 4 représente l'évolution des différents taux de recouvrement de l'électrode en fonction du potentiel : entre -750 mV et -450 mV/E.S.S., les anions ClO_4^- occupent la surface, cependant ils ne sont pas agressifs vis-à-vis du nickel, car ils ont tendance à se réduire.

La réaction de réduction 7' des oxyanions ClO_4^- est lente et le produit formé $(Ni^+-ClO_3^-)_{ads}$ reste toujours négligeable à l'interface. Ainsi la réaction finale 8' de dissolution du nickel est très faible dans ce cas. Au-dessus de -400 mV/E.S.S., l'électrode est entièrement passivée par les ions OH^-, comme dans le cas précédent.

Le mécanisme réactionnel présenté dans ces deux cas particuliers, et déjà utilisé dans de nombreuses études, permet de simuler avec une bonne précision l'évolution des taux de

recouvrement des intermédiaires de réaction et de distinguer le rôle des différents ions de la solution. En-dessous de −750 mV, la surface réactionnelle de l'électrode est bloquée par les ions H^+, au-dessus de −450 mV par les ions OH^- passivants. Les autres anions de la solution sont adsorbés de façon préférentielle entre ces deux potentiels limites; suivant leur nature, stable ou réductible, ils entraînent une dissolution plus ou moins importante du nickel. Ainsi les oxyanions réductibles doivent être, de fait, de bons inhibiteurs de corrosion puisque peu agressifs vis-à-vis du métal.

(*) Remise le 28 avril 1980; acceptée après révision le 23 juin 1980.

[1] M. KEDDAM, *Thèse d'État*, Paris, 1968.
[2] A. CASANOVA, *Thèse d'État*, Bordeaux-I, 1979.
[3] A. JOUANNEAU, *Thèse d'État*, Bordeaux-I, 1974.
[4] A. JOUANNEAU, M. KEDDAM et M. C. PETIT, *Electrochimica Acta*, 21, 1976, p. 287.
[5] M. C. PETIT, A. CASANOVA et A. JOUANNEAU, *Materials Chemistry*, 4, 1979, p. 67.
[6] A. CASANOVA, A. JOUANNEAU et M. C. PETIT, *Electrochimica Acta* (sous presse).

Laboratoire de Mécanique physique,
E.R.A., C.N.R.S. n° 769, Université de Bordeaux-I, 351, *cours de la Libération,* 33405 *Talence Cedex.*

CATALYSE. — *Cyclotrimérisation de l'acétylène catalysée par les zéolithes Y chromées.*
Note (*) de **Jacques Léglise, Thérèse Chevreau** et **Daniel Cornet**, présentée par Marc Julia.

A température ordinaire la cyclotrimérisation de C_2H_2 sur zéolithes Y chromées conduit exclusivement à la formation de benzène. Le Cr (VI) est un catalyseur beaucoup plus actif que le Cr (III). A haute température la réaction est moins sélective : à côté du benzène apparaissent des aliphatiques et des alkylaromatiques, seul le Cr (III) catalyse leur formation. La quantité de résidu carboné croît avec la température de réaction mais son importance est moindre avec le catalyseur oxydé.

At ordinary temperature, cyclotrimerization of C_2H_2 using Cr-exchanged Y zeolites yields benzene only. Cr (VI) is a more active catalyst than Cr (III). At higher temperature the reaction is less selective: benzene but also aliphatic and alkylaromatic hydrocarbons are obtained. They are thought to be formed on Cr (III) ions. The quantity of carbon residue increases with reaction temperature but its amount is smaller with the oxidized catalyst.

L'oligomérisation de l'acétylène, catalysée par les complexes des métaux de transition en phase liquide, est une réaction très sélective ([1], [2]). En catalyse hétérogène, la sélectivité est généralement moindre ([3]-[6]). L'activité catalytique des zéolithes échangées aux ions de transition ayant été brièvement signalée ([5], [6]), il nous a paru intéressant d'examiner la cyclotrimérisation de l'acétylène catalysée par les zéolithes Y chromées Cr_xY. Ces catalyseurs sont préparés par échange de x ions Cr (III) par maille de zéolithe et activés à 350°C sous vide. L'acétylène et les hydrocarbures formés s'adsorbent notablement sur la zéolithe et il a fallu mener une étude différenciée — de la phase gaz par spectrographie de masse et C.P.V. — et de la phase adsorbée par pesée dans une balance à ressort de quartz. Dans tous les cas, les produits formés après 2 h de réaction en réacteur clos sont analysés par C.P.V. Les résultats sont exprimés en nombre n de molécules C_2H_2 transformées par maille de zéolithe.

Évolution de la phase gaz. — Un spectromètre de masse permet d'analyser les hydrocarbures gazeux en cours de réaction. Partant de $n^\circ = 133 \pm 10\, C_2H_2$ par maille de zéolithe $Cr_{12,9}Y$, le seul produit gazeux apparaissant à 160°C, est le benzène (*fig.* 1). A 350°C, la réaction est moins rapide et surtout moins sélective : à côté du benzène apparaissent des aliphatiques, principalement en C_4 et C_6, et des alkylaromatiques. Le bilan des hydrocarbures formés après 2 h de réaction est présenté dans le tableau I (phase gaz).

Par comparaison, la zéolithe NaY non échangée a une activité catalytique presque nulle et conduit principalement au vinylacétylène, la conversion totale n ne dépasse pas 0,05 à 150°C et 0,5 à 350°C.

Tableau I

Réaction de l'acétylène sur la zéolithe $Cr_{12,9}$ Y

Température (°C) (n° C_2H_2/maille)	Phase	C_2H_2 non converti	Conversion Totale	Conversion Benzène	Conversion Aromatiques C_7 à C_{10}	Conversion Aliphatiques	Adsorption Totale	Adsorption Irrév.
160°C.... (n° = 142)..	gaz	82	16,2	16,2	0	0	44,1	14,9
	désorbable	6,5	22,7	22,4	0	0,2		
350°C.... (n° = 123)..	gaz	75	12,7	6,1	6,6	0,1	36,8	25,2
	désorbable	3	9	0,5	8,2	0,2		

La figure 2 *a* montre la variation de la conversion en benzène en fonction de la température de réaction. La chute de conversion au-delà de 150°C est très nette : il est nécessaire de vérifier si elle s'accompagne d'une variation du benzène formé à l'état adsorbé.

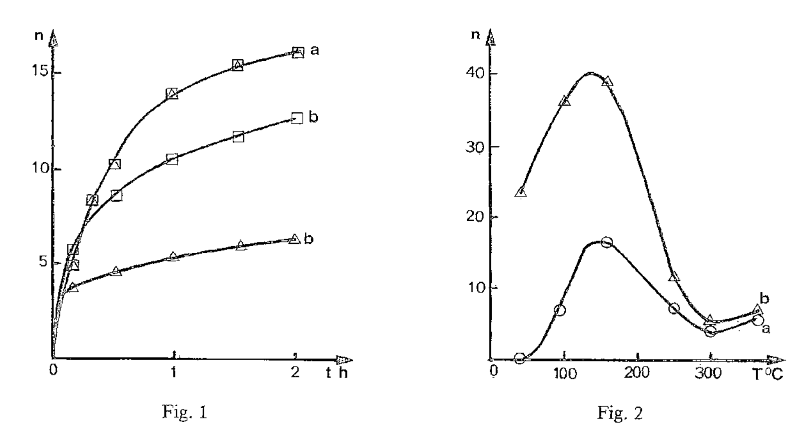


Fig. 1 — Évolution des produits gazeux en fonction du temps pour deux températures de réaction. *a*, 160°C; *b*, 350°C; zéolithe $Cr_{12,9}Y$; Δ conversion en benzène; □ conversion totale.

Fig. 2. — Effet de la température sur la conversion en benzène; zéolithe $Cr_{12,9}Y$. *a*, conversion en benzène gaz; *b*, conversion en benzène gaz et désorbable.

FRACTION DÉSORBABLE. — Après réaction, les hydrocarbures sont désorbés pendant 1 heure sous pression résiduelle très faible (piège à 77 K) le catalyseur étant maintenu à la température de l'expérience. Cette « phase désorbable » est importante (tableau I, *fig.* 2 *b*) et la forte proportion de benzène qu'elle contient à température modérée (50-100°C) montre que dans ces conditions la zéolithe chromée possède une activité cyclotrimérisante notable. Le résidu non désorbé après 1 h à la température de l'expérience est considéré comme irréversiblement adsorbé (tableau I) : il croît avec la température.

Comme le montre la figure 2 *b*, la conversion n_B en benzène (gazeux + désorbé) est très sensible à la température de réaction. Elle est maximale à 150°C puis décroît jusqu'à 300°C. Des réactions secondaires conduisent alors à des hydrocarbures alkylaromatiques.

L'influence de la teneur en chrome sur la formation de benzène est présentée sur la figure 3, pour différentes températures de réaction. A basse température le rendement en benzène croît presque linéairement avec le taux de chrome. Par contre à partir de 200°C, ce rendement est pratiquement constant : une grande partie du chrome est alors inactive pour la formation de benzène. Les réactions secondaires et la présence d'un fort résidu adsorbé en sont la cause.

ÉTUDE DE LA PHASE ADSORBÉE. — La thermobalance permet de mesurer directement la masse adsorbée sur le catalyseur lors de la réaction de l'acétylène. La zéolithe pastillée, (Cr_8Y ou NaY) est mise au contact de l'acétylène à raison de $n° = 133\ C_2H_2$ par maille. La figure 4 montre la variation avec la température de la quantité adsorbée n_{ads} après un temps de contact de 2 h.

L'adsorption sur la zéolithe NaY est importante aux basses températures (*fig.* 4 *b*) mais ne conduit jamais à des conversions notables : de 70 à 350°C, *n* varie de 0,03 et 0,43 eq. C_2H_2 par maille. La zéolithe chromée a un pouvoir d'adsorption beaucoup plus grand (*fig.* 4 *a*), et qui se maintient constant aux températures supérieures à 200°C. L'analyse des produits après

2 h de réaction permet d'évaluer les quantités de benzène formé à l'état gazeux n_g(B) ou adsorbé n_{ads} (B). Ainsi à 200°C, le rapport n_{ads} (B)/n_g(B) vaut 0,95; il est voisin du rapport correspondant (0,71) mesuré à l'équilibre d'adsorption du benzène sur la zéolithe chromée. Ce phénomène est observé à toutes les températures supérieures à 150°C; dans cette zone, ce n'est donc pas la désorption du benzène qui limite la vitesse de cyclotrimérisation.

La désorption par condensation des produits est toujours incomplète (*fig.* 4 *c-d*). La vitesse de désorption croît avec la température. La fraction non désorbable après un long temps de piégeage croît lentement avec la température de réaction et change de nature. Elle comporte essentiellement du benzène à 70°C, et se transforme en polyalkylaromatiques de poids moléculaire élevé à plus haute température [7].

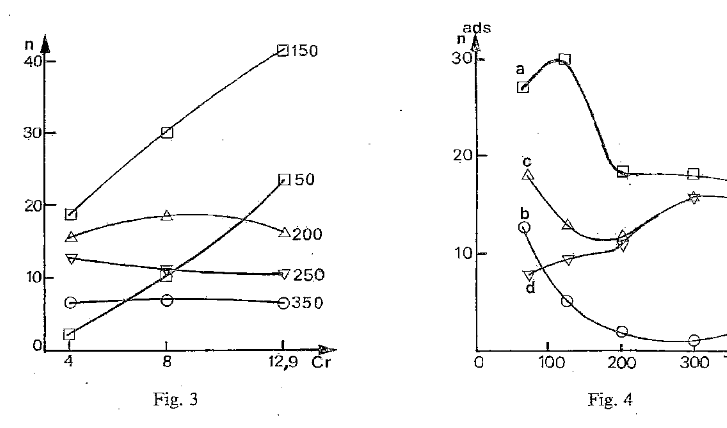


Fig. 3 Fig. 4

Fig. 3. — Influence du taux de chrome sur la conversion en benzène, exprimée en nombre de C_2H_2 converties par maille après 2 h de réaction pour différentes températures.

Fig. 4. — *a*, Adsorption sur Cr_8 Y; *b*, adsorption sur Na Y; *c*, adsorption résiduelle après 1 h d'évacuation; *d*, adsorption résiduelle après une durée ∞ d'évacuation.

EFFET DE LA PRESSION, DE LA NATURE DE L'ION ET DE L'ACTIVATION DU CATALYSEUR — L'effet de la pression initiale d'acétylène a été examiné pour une température de réaction de 200°C. La conversion en benzène est multipliée par 1,4 lorsque la pression initiale est triplée et la sélectivité en benzène reste presque totale (tableau II). L'ordre réactionnel voisin de zéro s'explique bien par une forte adsorption de l'acétylène sur les sites réactifs, c'est-à-dire les ions chrome.

Enfin, la nature de l'ion de transition ne semble pas jouer un rôle primordial, car le remplacement du chrome par le nickel n'améliore pas la conversion à 200°C (tableau II). L'activité de cyclotrimérisation est donc limitée à haute température par un phénomène lié à la structure de la zéolithe. Il y a vraisemblablement blocage des sites cationiques et des canaux par un résidu de haut poids moléculaire.

Le degré d'oxydation initial du chrome a cependant une influence marquée (tableau II). Une zéolithe chromée préoxydée sous flux d'oxygène à 350°C comporte une forte proportion de Cr (VI) [8]. Elle est beaucoup plus active et en 2 h, 10 molécules C_2H_2 sont converties par ion chrome à 125°C.

A 200°C l'activité du catalyseur reste grande, par contre à 360°C le catalyseur est fortement désactivé. Dans tous les cas le résidu irréversible est moindre.

TABLEAU II

Effet de la pression initiale, de l'ion de transition et de l'activation sur la réactivité de l'acétylène (durée : 2 h)

Zéolithe	P^o (Pa)	Température °C	n^{ads}	n^{irr} ([a])	Conversion (gaz+désorbable) Totale	Benzène
Cr_8	2 503	200	17,5	10,5	10,8	10,4
Cr_8	846	200	13,4	8,8	7,4	7,2
Ni_8	842	200	17,3	13,1	8	7,9
Cr_8	2 373	125	29,7	9,3	15,5	15,4
Cr_8 préox.	2 366	125	68	6	80,8	80,8
Cr_8 préox.	2 504	200	23,3	6,2	41,6	41,6
Cr_8 préox.	2 681	362	10,5	8,3	2,6	1,3
Cr_8	2 660	368	16,8	15,2	6,2	2

([a]) Adsorption résiduelle après 1 h d'évacuation.

Delfino et ses collaborateurs [4] ont montré que le K_2CrO_4 sur silice conduit à la formation exclusive de benzène à température ordinaire mais à plus haute température ce catalyseur avait un comportement plus complexe. Nos résultats nous amènent à conclure que le Cr (VI) est un meilleur catalyseur que le Cr (III) pour la cyclotrimérisation de C_2H_2. Malgré le support zéolithique la réduction du Cr (VI) reste aisée puisque le catalyseur est déjà partiellement désactivé à 200°C. La cyclotrimérisation, catalysée par le Cr (VI) ou le Cr (III) se produit sur une zéolithe incomplètement déshydratée après activation à 350°C. Il est peu probable qu'un ion Cr ait alors trois coordinences libres. A partir de 250°C le Cr (VI) contenu dans la zéolithe oxydée est réduit par les hydrocarbures présents et les états d'oxydation inférieurs comme le Cr (IV) et surtout le Cr (III) seraient responsables de la formation des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques. Ces mêmes hydrocarbures sont observés lorsqu'on fait réagir C_2H_2 à température supérieure à 200°C, sur une zéolithe Cr (III).

(*) Remise le 7 juillet 1980.

[1] G. M. WHITESIDES et W. J. EHMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 3800.
[2] V. O. REIKHSFELD et K. L. MAKOVETSKII, *Russian Chem. Rev.*, 35, 1966, p. 510.
[3] H. L. KRAUSS et H. STACH, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 366, 1961, p. 280.
[4] G. BELLUOMINI, A. DELFINO, L. MANFRA et V. PETRONE, *Int. J. of Appl. Rad. Isot.*, 29, 1978, p. 453.
[5] T. BESOUKHANOVA, P. PICHAT, M. V. MATHIEU et B. IMELIK, *J. Chim. Phys.*, 71, 1974, p. 751.
[6] P. PICHAT, J. C. VEDRINE, P. GALLEZOT et B. IMELIK, *J. Catal.*, 32, 1974, p. 190.
[7] J. LÉGLISE, T. CHEVREAU et D. CORNET, *Colloque international du C.N.R.S., Catalyse par les zéolithes*, Lyon, 1980.
[8] J. M. GOUPIL, J. F. HEMIDY et D. CORNET, *J. Chim. Phys.*, 73, 1976, p. 431.

Laboratoire de Catalyse (*E.R.A.* 824), *I.S.M.R.A.*, *Université de Caen*, 14032 *Caen Cedex*.

CRISTALLOCHIMIE. — *Mise en évidence d'une transition de phase de CaV_2O_6, par diffractométrie des rayons X sur poudre.* Note (*) de **Pierre Garnier**, présentée par Paul Laffitte.

L'étude de l'anisotropie et de l'orientation du tenseur de dilatation thermique du métavanadate de cadmium CaV_2O_6 a mis en évidence une transition de phase diffuse entre 260 et 300 K.

Studying the anisotropy and the orientation of the thermal expansion tensor of CaV_2O_6, we show the existence of a diffuse phase transition in the range 260-300 *K*.

L'oxyde V_2O_5 forme avec les oxydes MO des composés mixtes de formule MV_2O_6. Ces composés cristallisent soit dans le système orthorhombique (lorsque le cation M est encombrant : Pb, Ba) soit dans les systèmes monoclinique ou triclinique. Dans ces derniers cas leur structure dérive de celle de la brannérite $ThTi_2O_6$ [1].

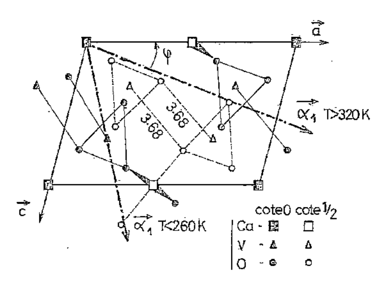


Fig. 1. — Structure de CaV_2O_6.

Cependant alors que dans la brannérite le titane est au centre d'un octaèdre, dans les oxydes MV_2O_6 une des six liaisons V—O est nettement plus longue que les cinq autres; le polyèdre de coordination du vanadium est alors, soit une pyramide à base carrée (M=Zn, Mg) soit une bipyramide à base triangulaire (M=Ca, cf. *fig.* 1) ([2], [3]). Il résulte de cet empilement un résidu du caractère en couche qui existe dans la structure de V_2O_5.

Peu de travaux ayant été réalisés sur ces composés nous avons entrepris une étude systématique de leur évolution structurale et de leurs propriétés et nous présentons ici les premiers résultats concernant le métavanadate de calcium CaV_2O_6.

ÉVOLUTION DES PARAMÈTRES CRISTALLINS. — Nous avons étudié un échantillon préparé par réaction à l'état solide, à 650°C dans l'air, des oxydes CaO et V_2O_5 commerciaux. Des diagrammes de diffraction des rayons X ont été enregistrés entre 77 et 900 K à l'aide d'un goniomètre original de grande précision [4] équipé soit d'un cryostat « Meric », soit d'un four « Rigaku ». Les paramètres cristallins de la maille monoclinique ont été affinés à partir de 10 pics de diffraction à l'aide d'un programme mis au point par J. F. Berar [5].

Récemment T. T. Krasnenko et *coll.* n'ont observé aucune anomalie sur l'évolution des paramètres entre 300 et 873 K [6]. L'étude de cette évolution dans un domaine plus étendu a mis en évidence des anomalies sur certains paramètres (cf. *fig.* 2) :

— a(T) passe par un minimum vers 300 K;

— c(T) croît d'abord rapidement entre 77 et 300 K, puis beaucoup plus lentement.

Le paramètre b et le volume de la maille ne présentent aucune anomalie notable.

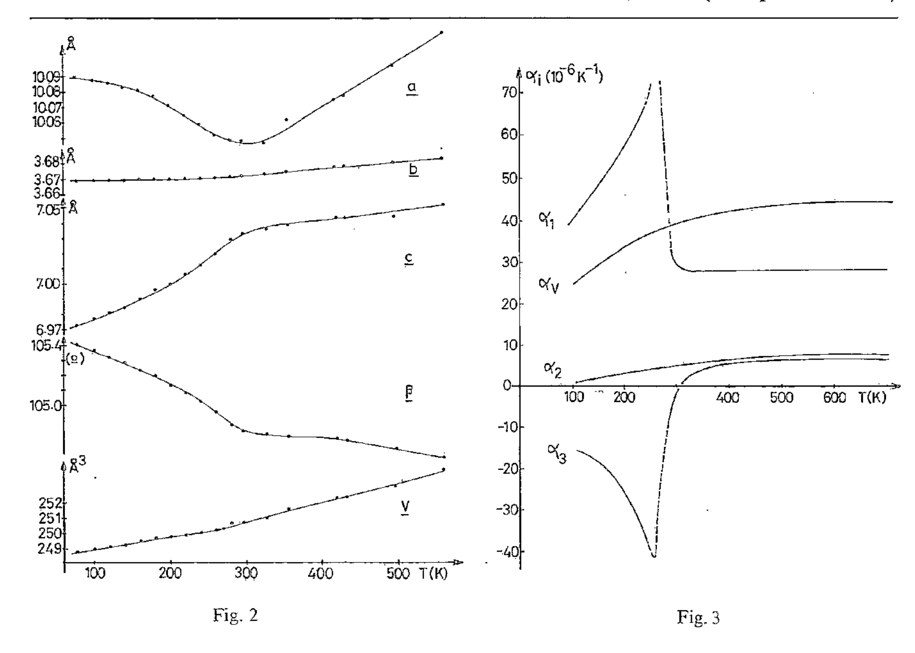


Fig. 2 Fig. 3

Fig. 2. — Évolution des paramètres et du volume de la maille de CaV_2O_6 en fonction de la température.

Fig. 3. — Évolution des coefficients principaux du tenseur de dilatation thermique en fonction de la température.

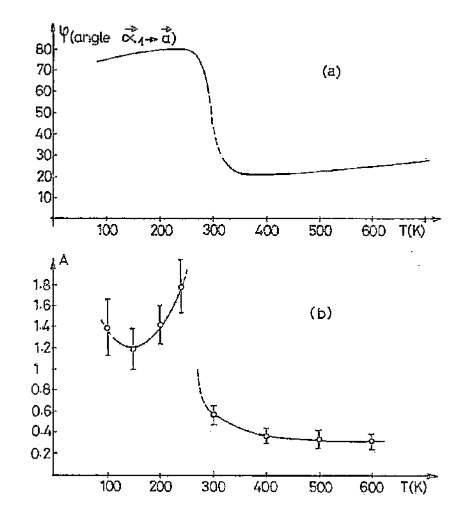


Fig. 4. — Évolution de l'orientation (*a*) et de l'anisotropie (*b*) du tenseur de dilatation en fonction de la température; les traits verticaux représentent l'écart-type sur A.

COEFFICIENTS PRINCIPAUX DE DILATATION THERMIQUE : MISE EN ÉVIDENCE D'UNE TRANSITION DE PHASE. — La figure 3 représente la variation des trois coefficients principaux du tenseur de dilatation thermique. La maille étant monoclinique la direction α_2 est parallèle à l'axe binaire *b* et les directions α_1 et α_3 sont contenues dans le plan (*a*, *c*); la direction α_1 est repérée par son angle φ avec l'axe *a* (cf. *fig.* 1 et 4).

La courbe α_1 (T) présente un maximum vers 260 K et la courbe α_3 (T) un minimum; le coefficient α_3 est de plus négatif au-dessous de 300 K environ. Nous observons d'autre part un basculement de la direction de grande dilatation α_1 entre 260 et 300 K (cf. *fig.* 4).

Ces résultats montrent une évolution anormale de la dilatation thermique de la maille de CaV_2O_6 au-dessous de 300 K. D'autre part, l'indice d'asphérisme A du tenseur de dilatation thermique [7] qui mesure l'anisotropie du tenseur, croît avec la température au-dessous de 260 K puis diminue au-dessus de 300 K (cf. *fig.* 4). Ce résultat confirme l'existence d'une transition de phase; en effet nous avons montré dans une étude bibliographique et expérimentale récente ([8], [9]) que l'indice d'asphérisme du tenseur de dilatation thermique d'un composé diminue lorsque la température croît, sauf si le composé présente une transition de phase continue, l'indice d'asphérisme croît alors, en général, avec la température dans la phase basse température ordonnée.

DISCUSSION ET CONCLUSION. — La structure de CaV_2O_6 n'est connue qu'à 295 K (cf. *fig.* 1); or à cette température située dans le domaine de transition, la valeur des coefficients principaux de dilatation et l'orientation des axes principaux du tenseur ne peuvent être déterminés avec une grande précision. L'anisotropie de la dilatation thermique ne peut être actuellement expliquée de façon satisfaisante. Nous pouvons simplement remarquer que la direction de grande dilatation fait avec l'axe *a* un angle voisin de 45° (*cf.* tableau) c'est-à-dire qu'elle est presque parallèle aux liaisons V-O de 3,68 Å qui relient les chaînes V_2O_6 formées par les bipyramides à base triangulaire. Ces liaisons, beaucoup plus longues que celles qui existent à l'intérieur d'une chaîne (1,61 à 1,97 Å), sont peu rigides et expliquent en partie la direction de grande dilatation.

TABLEAU

Coefficients principaux (10^{-6} K^{-1}), *orientation* (°) *et indice d'asphérisme du tenseur de dilatation thermique.*

T(K)	α_1	α_2	α_3	$\varphi(\vec{\alpha}_1, \vec{a})$	A
200.	57	3	−26	80°	1,43
295.	30	5	− 2	≃45°	0,59
500.	28	7	6	23°	0,35

En conclusion, la compréhension précise de l'anisotropie du tenseur de dilatation thermique et de la transition diffuse observée entre 260 et 300 K nécessite une détermination précise de la structure de part et d'autre du domaine de transition. Cette étude cristallographique ainsi que des mesures électriques vont être entreprises prochainement.

(*) Remise le 23 juin 1980, acceptée le 30 juin 1980.

[1] R. RUH et A. D. WADSLEY, *Acta cristallogr.*, 21, 1966, p. 974.
[2] G. PEREZ, B. FRIT, J. C. BOULOUX et J. GALY, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 952.
[3] J. C. BOULOUX, G. PEREZ et J. GALY, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, 95, 1972, p. 130.
[4] J. F. BERAR, G. CALVARIN et D. WEIGEL, *J. Appl. Cryst.*, 13, 1980, p. 201.

[5] J. F. Berar, *Thèse*, Paris, 1980.

[6] T. I. Krasnenko, B. V. Slobodin et A. A. Fotiev, *Izvest. Akad. Nauk SSSR*, neorg. Mater, 14, n° 12, 1978, p. 2226.

[7] D. Weigel, P. Garnier et J. F. Berar, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 385.

[8] D. Weigel, T. Beguemsi, P. Garnier et J. F. Berar, *J. Solid State chem.*, 23, 1978, p. 241.

[9] T. Beguemsi, P. Garnier et D. Weigel, *J. Solid. State chem.*, 25, 1978, p. 315.

Laboratoire de Chimie physique du solide, (E.R.A. au C.N.R.S.),
École centrale des Arts et Manufactures,
Grande Voie des Vignes, 92290 *Châtenay-Malabry.*

CRISTALLOCHIMIE. — *La chaîne mixte infinie non stœchiométrique* $[ZnNi(S_2C_2O_2)_2, (2+x) H_2O]_\infty$ $(x=0{,}08)$ — *un cas de paramagnétisme lié à la non stœchiométrie.* Note (*) de **Francis Maury, Alain Gleizes** et **Jean Galy**, présentée par Fernand Gallais.

Le dithiooxalate mixte de zinc et de nickel, $ZnNi(S_2C_2O_2)_2, 2{,}08 H_2O$, constitue un premier exemple de « chaîne bimétallique » en chimie de coordination. Ce composé cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace $C2/m$; les paramètres de la maille sont : $a=7{,}166(1)$ Å, $b=7{,}580(3)$ Å, $c=11{,}379(2)$ Å, $\beta=113{,}20(2)$°. La structure cristalline est faite de rubans $\ldots Ni(S_2C_2O_2)\, Zn(O_2C_2S_2)\, Ni(S_2C_2O_2)\ldots$ parallèles à la direction [001]. Le zinc est en site octaédrique, coordonné par quatre atomes d'oxygène de deux groupements dithiooxalate et par deux molécules d'eau. Le petit excès de molécules d'eau responsable de la non-stœchiométrie se fixe sur quelques atomes de nickel (4 %) qui se trouvent ainsi en coordination octaédrique (4 soufre+2 molécules d'eau). Ceci permet d'expliquer le léger paramagnétisme observé.

$ZnNi(S_2C_2O_2)_2.2.08 H_2O$ is a first example of a "bimetallic chain". It crystallizes monoclinic, space group $C2/m$, with $a=7.166(1)$ Å, $b=7.580(3)$ Å, $c=11.379(2)$ Å, $\beta=113.20(2)$°. The crystal structure consists of ribbons $\ldots Ni(S_2C_2O_2)\, Zn(O_2C_2S_2)$-$Ni(S_2C_2O_2)\ldots$ parallel to [001]. The zinc atoms are octahedrally surrounded by four oxygen atoms belonging to two dithiooxalate groups and by two water molecules. The remaining water molecules responsible for non-stoichiometry are bonded to some nickel atoms (4%) which are thereby octahedrally coordinated (4 sulfur+2 water molecules) and account for the weak paramagnetism observed.

Les travaux effectués au Laboratoire sur les dérivés de l'anion bis(dithiooxalato-S, S') nickelate, $Ni(S_2C_2O_2)_2^{2-}$, entrent dans le cadre de recherches menées sur les composés de coordination possédant à l'état solide une structure caractérisée par une direction privilégiée suivant laquelle s'empilent des entités planes, ou se développent de longues chaînes. Quand le cation associé est un alcalin, $K_2Ni(S_2C_2O_2)_2$ variété noire [1], $Na_2Ni(S_2C_2O_2)_2, 2H_2O$ et $Li_2Ni(S_2C_2O_2)_2, 2H_2O$ [2], ou un alcalino-terreux, $BaNi(S_2C_2O_2)_2, 6H_2O$ [3], les composés présentent des structures cristallines comportant un empilement d'anions plans $Ni(S_2C_2O_2)_2^{2-}$, et des propriétés physiques caractérisées par un diamagnétisme et une valeur de la conductivité électrique liée aux caractéristiques géométriques du mode d'empilement ([3], [4]).

Le choix du zinc comme cation conduit à un composé original qui, contrairement aux matériaux précités, est légèrement paramagnétique; cette anomalie devait pouvoir s'expliquer à partir de la structure fine du composé. L'établissement de ces relations structure-propriété magnétique fait l'objet de la présente Note.

Partie expérimentale. — Le dérivé du zinc est obtenu en solution en faisant réagir en quantité stœchiométrique, dans un minimum d'eau froide, du perchlorate de zinc, $Zn(ClO_4)_2, 6H_2O$, avec du bis(dithiooxalato) nickelate de potassium, $K_2Ni(S_2C_2O_2)_2$, préparé comme indiqué dans les articles cités en [5]. Le perchlorate de potassium précipité est éliminé par filtration et l'évaporation du filtrat donne naissance à de beaux monocristaux noirs brillants.

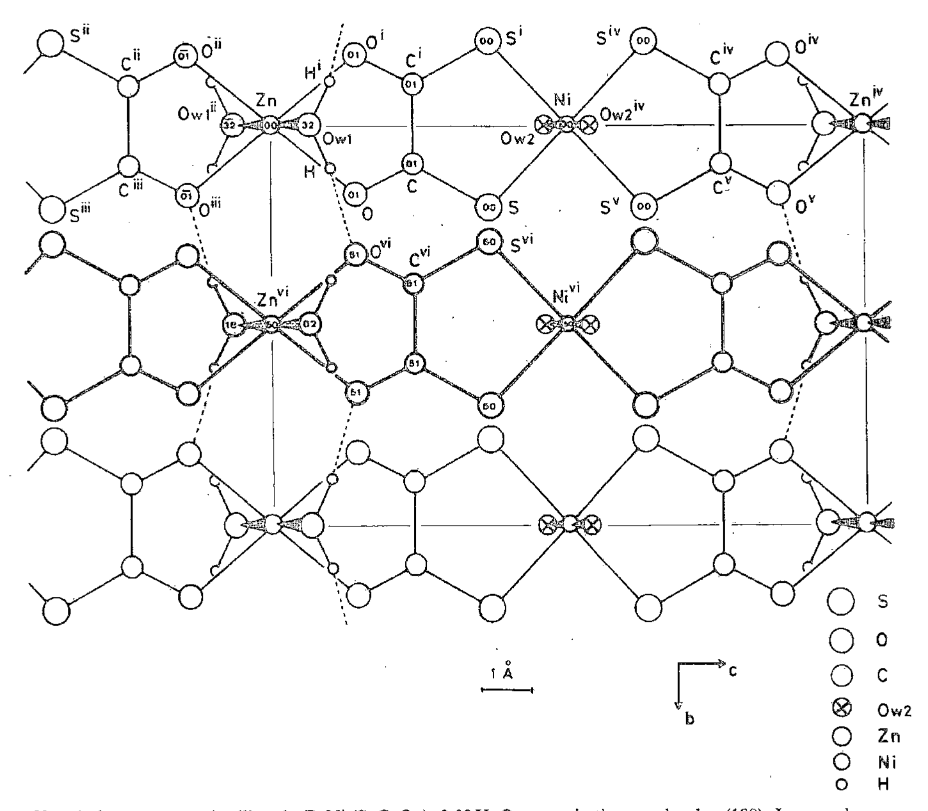
Le dosage du nickel, du carbone et de l'hydrogène, conduit à la formule $ZnNi(S_2C_2O_2)_2, (2+x) H_2O$ avec $x \simeq 0{,}2$ (Ni : exp. 14,5 %, calc. 14,53 %; C : exp. 11,1 %, calc. 11,89 %; N : exp. 1,2 %, calc. 1,05 %).

Magnétisme. — La susceptibilité magnétique d'échantillons finement broyés a été mesurée selon la méthode de Faraday, à température ambiante. $Hg[Co(SCN)_4]$ a servi d'étalon. Le diamagnétisme des coordinats a été estimé d'après les constantes de Pascal.

Le moment magnétique ainsi trouvé est $\mu_B = 1{,}02$ MB.

Une mesure de la susceptibilité en fonction de la température, effectuée dans le domaine 80-300 K, confirme le comportement paramagnétique du dithiooxalate mixte de zinc et de nickel, qui suit une loi de Curie-Weiss, $\chi=C/(T+\Theta)$, avec C=0,153 et $\Theta=33,4$ K.

Étude structurale. — L'étude d'un monocristal par la méthode de précession (rayonnement K_α du molybdène) a montré qu'il cristallise dans le système monoclinique; les extinctions systématiques relevées, hkl : $h+k=2n+1$, sont compatibles avec les groupes



Vue de la structure cristalline de ZnNi $(S_2C_2O_2)_2$ 2,08 H_2O en projection sur le plan (100). Les nombres en caractères romains correspondent au code des opérations de symétrie donné dans le tableau II. Les traits interrompus représentent les liaisons hydrogène.

spatiaux C2, C*m* et C2/*m*. Les paramètres de la maille cristallines affinés directement sur diffractomètre automatique sont les suivants : $a=7,166(1)$ Å, $b=7,580(2)$ Å, $c=11,379(2)$ Å, $\beta=113,20(2)°$.

Les réflexions d'indices hkl et $hk\bar{l}$ ont été collectées jusqu'à un angle de Bragg maximal $\Theta=32°$ (radiation MoK_α). L'intensité des réflexions a été corrigée du facteur de Lorentz-polarisation et de l'absorption ($\rho=45,4$ cm^{-1}). La détermination structurale a été conduite dans le groupe d'espace C2/*m* avec déconvolution de la fonction de Patterson et affinement par moindres carrés. Après que les positions des atomes correspondant à la formule ZnNi $(S_2C_2O_2)_2$, 2 H_2O aient été affinées, une série de Fourier différence a clairement révélé

TABLEAU I

Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique.
Les écarts-type sont indiqués entre parenthèses.
Les coefficients d'agitation thermique anisotrope sont de la forme :

$$\exp\text{-}(\beta_{11} h^2+\beta_{22} k^2+\beta_{33} l^2+2\beta_{12} hk+2\beta_{13} hl+2\beta_{23} kl).$$

Les valeurs des β sont multipliées par 10^4.

Atome	x	y	z	β_{11} ou B (Å^2)	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Ni	0	0	1/2	145(5)	107(4)	23(1)	0	38(2)	0
Zn	0	0	0	159(5)	74(3)	24(1)	0	34(2)	0
S	0,0040(2)	0,2079(2)	0,3684(1)	222(5)	90(3)	36(1)	-3(3)	58(2)	-9(2)
O	0,0075(5)	0,1745(5)	0,1426(3)	205(12)	64(7)	30(3)	-10(7)	46(5)	2(4)
C	0,0059(8)	0,1009(7)	0,2399(5)	112(10)	83(8)	30(4)	-8(12)	23(5)	-10(6)
Ow1	0,3181(8)	0	0,0651(5)	156(16)	80(11)	82(6)	0	40(8)	0
Ow2	-0,297(26)	0	0,462(15)	5(4)					
Hw1	0,40	0,11	0,10	3(4)					

TABLEAU II

Longueurs (Å) et angles (deg.) de liaison.
Les écarts-type sont indiqués entre parenthèses.

Code des opérations de symétrie

i: x, ȳ, z	iv: x̄, ȳ, 1-z	vii: 1/2+x, 1/2+y, z
ii: x̄, ȳ, z̄	v: x̄, y, 1-z	viii: -1/2+x, 1/2-y, z
iii: x̄, y, z̄	vi: 1/2+x, 1/2-y, z	ix: 1/2-x, 1/2-y, 1-z

Coordination des atomes métalliques

Ni-S	2,182(2)	S-Ni-S^{i}	92,48(9)
Ni-Ow2	2,00(18)	S-Ni-Ow2	99(3)
Zn-O	2,077(3)	O-Zn-O^{i}	79,1(2)
Zn-Ow1	2,101(5)	O-Zn-Ow1	91,9(2)

Groupe dithiooxalate

C-S	1,676(5)	O-S	2,592(4)	Ni-S-C	104,8(2)
C-O	1,245(5)	O-O^{i}	2,646(7)	Zn-O-C	113,8(3)
C-C	1,529(10)	S-S^{i}	3,151(4)	S-C-C^{i}	118,9(2)
				O-C-C^{i}	116,6(3)
				S-C-O	124,4(4)

Molécules d'eau et liaisons hydrogène

Ow1-H = Ow1-H^{i}	= 1	H-Ow1-H^{i}	111.8(5)
Ow1-O^{vi}	2,786(4)		
H-O^{vi}	1,789(4)	Ow1-H-O^{vi}	169,9(3)
Ow2-S^{iii}	2,62(9)		

Contacts de van der Waals

S-S^{vi} : 3,6394(8)   S-S^{viii} : 3,639(1)   S-S^{ix} : 3,672(3)

la présence d'un pic résiduel qu'il était raisonnable d'attribuer à une molécule d'eau W_2 en occupation statistique (non-stœchiométrie). L'atome d'oxygène de la molécule W_2 a été introduit dans le cycle d'affinement suivant, avec un taux d'occupation de site voisin de 10 %; ce taux a été affiné et trouvé égal à 4 %. La valeur finale du facteur de fiabilité est R = 0,036 pour les 447 réflexions retenues [$I > 3\sigma(I)$].

Les positions et les coefficients d'agitation thermique des atomes sont donnés dans le tableau I. Les principales distances interatomiques et les angles de liaison sont reportés dans le tableau II.

DESCRIPTION DE LA STRUCTURE ET DISCUSSION. — La figure est une projection de la structure sur le plan (100). Les atomes de nickel et de zinc occupent les centres de symétrie $2/m$ de la maille et sont coordonnés aux groupes dithiooxalate par les atomes de soufre et d'oxygène respectivement. Ces associations engendrent des rubans infinis ... $Ni(S_2C_2O_2)Zn(O_2C_2S_2)Ni(S_2C_2O_2)_2$... quasiment plans, se développant parallèlement à la direction [001]; les axes des rubans coupent le plan (001) aux cotes $x=0$, $y=0$ et $x=1/2$, $y=0$.

Chaque atome de zinc est également lié à deux molécules d'eau (W_1), situées de part et d'autre du plan moyen du ruban. Le zinc se trouve ainsi au centre d'un octaèdre légèrement déformé comme l'indiquent les valeurs des longueurs des liaisons Zn-O et des angles de liaison autour cet atome (tableau II).

Une faible fraction, 4 %, des atomes de nickel, se trouve dans la même situation. C'est cette petite quantité d'atomes de nickel en champ octaédrique qui est responsable du faible paramagnétisme observé.

La cohésion du réseau est assurée par les liaisons hydrogène entre les molécules d'eau liées aux atomes de zinc et les atomes d'oxygène de groupes dithiooxalate de chaînes voisines, et par les contacts de van der Waals interchaînes des atomes de soufre (tableau II).

Ce composé mixte, $ZnNi(S_2C_2O_2)_2, 2{,}08\,H_2O$, constitue, à notre connaissance, un premier exemple d'une chaîne unidimensionnelle à centres métalliques de natures diverses.

(*) Remise le 2 juin 1980; acceptée le 30 juin 1980.

[1] A. GLEIZES, F. CLÉRY, M. F. BRUNIQUEL et P. CASSOUX, *Inorg. Chim. Acta*, 37, 1979, p. 29.

[2] F. MAURY et A. GLEIZES, *Inorg. Chim. Acta*, 41, (2), 1980.

[3] A. GLEIZES, F. MAURY, P. CASSOUX et J. GALY, *Z. Krist.* (sous presse).

[4] F. MAURY, Thèse de 3e *cycle*, Université de Toulouse-III, 1980, n° 2327.

[5] C. S. ROBINSON et H. O. JONES, *J. Chem. Soc.*, 101, 1912, p. 62; E. G. COX, W. WARDLAW et K. C. WEBSTER, *Ibid.*, 1935, p. 1475.

Laboratoire de Chimie de Coordination du C.N.R.S.
B.P. n° 4142, 31030 *Toulouse Cedex*.

CHIMIE MINÉRALE MOLÉCULAIRE. — *Le système 2.2-bipyridine-acide fluorosulfurique. Étude de la protonation et de la liaison hydrogène.* Note (*) de **Claude Belin, Seyed Ali Reza Pichvay** et **Jacqueline Potier,** présentée par Gaston Charlot.

Le système 2.2-bipyridine-acide fluorosulfurique a été étudié par analyse thermique différentielle (ATD), spectroscopie de vibration et diffraction X. Trois composés définis ont été mis en évidence par ATD; deux d'entre eux sont à fusion congruente [(1.1) et (1.2)], le troisième est à la limite de congruence (1.4). Le composé (1.1) est le fluorosulfate de la base monoprotonée, le composé (1.4) est constitué d'un cation bipyridinium biprotoné et de deux anions hydrogénodifluorosulfates interagissant par liaison hydrogène NH. . .O avec le cation. Le (1.2) est le difluorosulfate avec un cation biprotoné.

The 2,2- bipyridine-fluorosulfuric acid system was investigated by differential thermal analysis (DTA), vibration spectroscopy and X Ray diffraction. Three defined compounds have been characterized by DTA; two of them melting congruently while the third is nearly congruent. The (1.1) compound is the fluorosulfate of the monoprotonated bipyridine. The (1.4) compound is constituted of a diprotonated bipyridine cation and two hydrogenodifluorosulfate anions interacting through NH. . . .O hydrogen bonding with the cation. The (1.2) compound is the difluorosulfate where the cation is diprotonated.

La 2.2-bipyridine est une base diazotée, elle peut adopter différentes configurations parmi lesquelles les isomères *trans* et *cis* sont les extrêmes; dans l'état solide, la base adopte la configuration *trans* [1]. Le chlorure de bipyridinium a une configuration *cis*, tandis que pour le dichlorure, elle est *trans* ([2], [3]); il convient de citer les travaux sur la monoprotonation et biprotonation de la bipyridine par différents acides organiques ([4], [6]).

L'objet de ce travail est l'étude, par ATD, spectroscopie de vibration et diffraction X du système 2.2-bipyridine (Bipy)-acide fluorosulfurique (HSO_3F).

Partie expérimentale. — La 2.2-bipyridine est un produit «Merck» pour analyse, HSO_3F est un produit «Fluka purum» purifié par double distillation sous vide dynamique. L'acide deutériofluorosulfurique (DSO_3F) est préparé en plusieurs étapes : préparation de l'anhydride sulfurique SO_3 [7], de l'acide deutériosulfurique (D_2SO_4) et de l'acide deutériofluorhydrique (DF).

Équilibres liquide-solide. — Le diagramme des équilibres liquide-solide est représenté sur la figure 1, il met en évidence l'existence de trois composés définis dont deux à fusion congruente et l'autre à limite de congruence :

$$\text{Bipy.}\,HSO_3F\ (1.1),\quad T_f = 154{,}6 \pm 0{,}2^\circ C,$$
$$\text{Bipy.}\,2\,HSO_3F\ (1.2),\quad T_f = 172{,}4 \pm 0{,}2^\circ C$$
$$\text{Bipy.}\,4\,HSO_3F\ (1.4),\quad T_d = 1{,}8 \pm 0{,}2^\circ C.$$

Spectroscopie de vibration dans l'état solide. — Les spectres des composés (1.1), (1.2) et (1.4) sont représentés sur la figure 2. On y remarque des bandes diffuses très larges dans le domaine des hautes fréquences ($\Delta\nu > 1\,500\ cm^{-1}$) qui traduisent la présence de liaisons hydrogène; ces bandes se déplacent vers les basses fréquences par deutériation de HSO_3F (rapport isotopique de 1,30). Le spectre du composé (1.1) se différencie nettement des spectres des deux autres composés, en particulier dans le domaine 1 750-1 400 cm^{-1}. Rappelons que [6] a montré que la bipyridine subit, dans ce domaine de fréquence, les modifications les plus significatives du type de protonation, mono ou biprotonation. Sur la figure 2 *d* est représenté ce domaine dans le cas de la bipyridine pure et des trois composés. Dans le cas de la base non protonée ou biprotonée, les deux cycles sont à peu près équivalents,

le spectre relatif aux vibrations de squelette de la base est relativement simple, on relève quatre bandes, avec, bien entendu, un glissement vers les hautes fréquences lorsque la base est biprotonée. Lorsque la base est monoprotonée, les deux cycles ne sont pas équivalents et on observe huit bandes, dont quatre sont à des fréquences très proches de celles de la base libre et les quatre autres proches des fréquences observées dans le cas de la base biprotonée. Sans ambiguïté, le composé (1.1) est un exemple de base monoprotonée alors que dans les composés (1.2) et (1.4), la base est biprotonée.

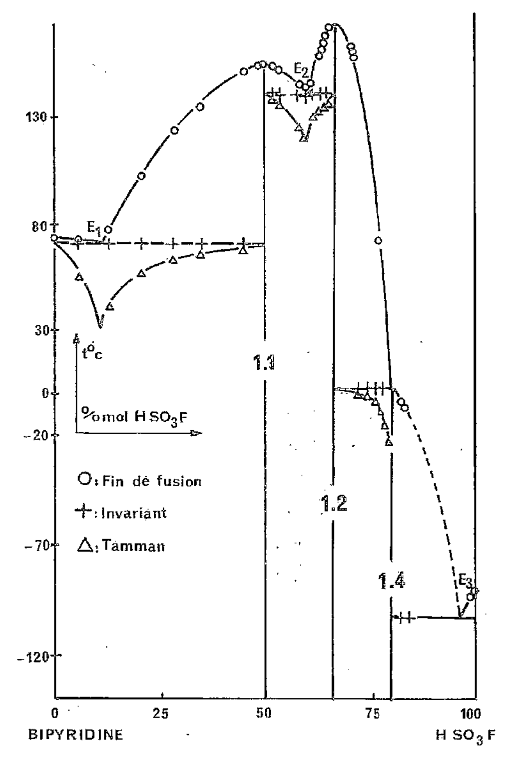


Fig. 1. — Diagramme des équilibres liquide-solide dans le système (2.2), bipyridine-acide fluorosulfurique.

Pour l'anion SO_3F^-, dans les composés (1.1) et (1.2), on observe autour de 1 300 et 1 160 cm^{-1} des levées de dégénérescence de $\nu_{as}\,SO_3$ avec des éclatements de l'ordre de 140 cm^{-1} révélateurs d'une interaction par liaison hydrogène avec le cation bipyridium. Dans le composé (1.4), outre les vibrations de SO_3F^-, on observe une des vibrations les plus caractéristiques de HSO_3F ($\nu_{as}\,SO_2$) à 1 400 cm^{-1}. On retrouve ici l'ion hydrogénodifluorosulfate comme dans le cas du composé $BrPy.2\,HSO_3F$ [8] avec une liaison hydrogène comparable non sensible à la deutériation, dont le massif apparaît nettement entre 1 500 et 600 cm^{-1}. Le massif s'étendant entre 2 500 et 3 500 cm^{-1} est attribué aux interactions par liaison hydrogène entre l'ion bipyridinium et les anions hydrogénodifluorosulfates.

Données cristallographiques. — Les monocristaux de $Bipy.HSO_3F$ sont obtenus par recristallisation lente d'une solution saturée du composé dans l'acétonitrile.

La symétrie est triclinique et les paramètres :

$$a=9{,}7,\quad b=7{,}8\quad \text{et}\quad c=6{,}2\,\text{Å},$$

$$\alpha=101{,}4,\quad \beta=106{,}1\quad \text{et}\quad \gamma=94{,}7°,\quad V=434\,\text{Å}^3.$$

La maille élémentaire contient deux molécules, $d_{obs}=1{,}90$ et $d_c=1{,}96$.

Les cristaux de Bipy . 2 HSO_3F sont obtenus par cristallisation lente d'un mélange à 74 % en mole d'acide.

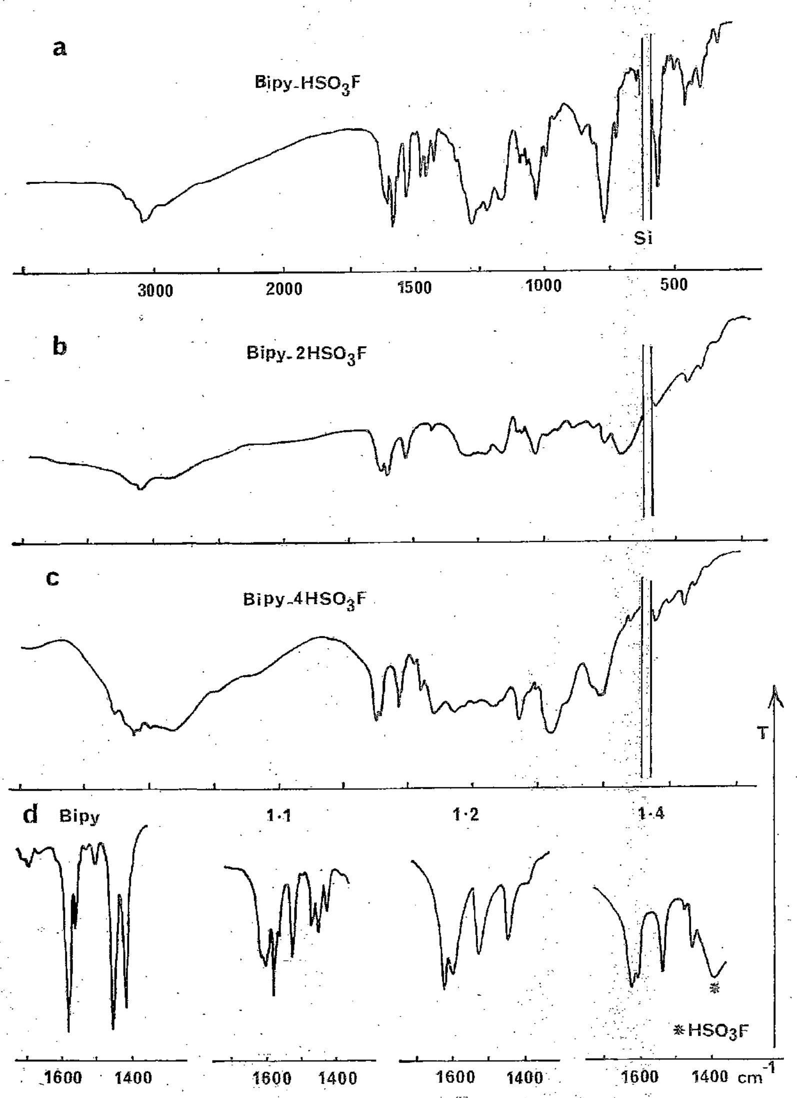


Fig. 2. — Spectres infrarouges entre 4 000 et 200 cm^{-1} de : (*a*) Bipy . HSO_3F, (*b*) Bipy . 2 HSO_3F, (*c*) Bipy . 4 HSO_3F et spectres infrarouges entre 1 700 et 1 400 cm^{-1} de la base pure et des composés.

La symétrie est triclinique :

$$a=7,77, \quad b=8,95 \quad \text{et} \quad c=10,84 \text{ Å},$$
$$\alpha=97,0, \quad \beta=99,3 \quad \text{et} \quad \gamma=108,0°, \quad V=697 \text{ Å}^3.$$

La maille contient deux molécules, $d_{obs}=1,66$; $d_c=1,69$.

Conclusion. — Dans ce travail, on a caractérisé trois nouveaux sels de bipyridine. Le (1.4) est le dihydrogénodifluorosulfate de bipyridinium et le (1.2) est le difluorosulfate, composés dans lesquels le cation doit adopter une forme à forte tendance *trans*, comme la base dans l'état solide. Le (1.1) est le monofluorosulfate de bipyridinium dont le cation pourrait adopter une configuration sensiblement *cis*.

(*) Remise le 7 juillet 1980.

[1] W. B. Pearson, *Structure Reports*, 20, 1956, p. 609-610.
[2] K. Nakamoto, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 1420.
[3] J. R. Beattie et M. Webster, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 115.
[4] Z. Dega-Szafran, *Bull. Acad. Polon. Sc.*, 3, 1968, p. 115.
[5] Z. Dega-Szafran, *Bull. Acad. Polon. Sc.*, 16, 1968, p. 107.
[6] Z. Dega-Szafran, *Roczniki. Chem.*, 50, 1976, p. 423.
[7] J. Bernard, *Thèse*, Paris, 1957.
[8] C. Belin, R. Pichvay et J. Potier, *Comptes rendus*, 290, série C, 1980, p. 247.

Laboratoire des Acides minéraux (*L. A.* n° 79),
Université des Sciences et Techniques du Languedoc,
place Eugène-Bataillon, 34060 *Montpellier Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE MOLÉCULAIRE. — *Préparation et décomposition thermique d'oxalates doubles de titanyle et de métaux alcalins.* Note (*) de **Youssef Saikali** et **Pierre Versaud**, présentée par Paul Laffite.

D'après l'analyse thermogravimétrique, l'oxalate double de titanyle sodium se décompose comme l'oxalate double de titanyle potassium, alors que la décomposition de l'oxalate double de titanyle lithium ressemble à celle de l'oxalate double de titanyle ammonium (O. T. NH_4). L'étude des spectres infrarouges des produits de décomposition montre que la combustion des trois premiers oxalates conduit à des métatitanates alors que celle de O. T. NH_4 aboutit à un oxyde de titane.

The curves of thermogravimetric analysis of potassium titanyl oxalate (O. T. K) is relatively similar to the curve of thermal decomposition of sodium titanyl oxalate (O. T. Na). This observation is applicable to the curves of thermal decomposition of lithium titanyl oxalate (O. T. Li) and ammonium titanyl oxalate (O. T. NH_4). The infrared spectra of decomposition products of O. T. Li, O. T. Na and O. T. K establish that the destruction of these oxalatocomplexes proceeds in four main steps: dehydration, decomposition of oxalatocomplexes to alkaline oxalate, decomposition of alkaline oxalate to alkaline carbonate and reaction between the carbonate and the residue to form alkaline metatitanate. The thermal decomposition of O. T. NH_4 involves only three steps: dehydration, combustion of anhydrous O. T. NH_4 with formation of $TiO_{2-x}(CO_3)\,x$ and trapping of CO_2 and a small amount of CO and formation of titanium dioxide.

Dans une Note antérieure [1], l'un de nous a signalé la synthèse de complexes oxaliques doubles tels que $Li_2TiO(C_2O_4)_2$. La préparation des oxalates doubles $M_2[TiO(C_2O_4)_2]$, $n\,H_2O$ ($M = NH_4$, Li, Na, K), leurs analyses chimique et thermogravimétrique et l'étude de leurs spectres infrarouges font l'objet de cette Note.

PRÉPARATION. — 1. L'oxalate double de titanyle ammonium (O. T. NH_4) est obtenu par dissolution de l'hydroxyde de titane fraîchement précipité dans une solution d'oxalate acide d'ammonium; la combinaison complexe cristallise par précipitation dans l'éthanol ou par simple évaporation à l'air ([2], [3]).

2. Le dioxalatotitanate (IV) de lithium (O. T. Li) est préparé suivant la réaction

$$Ba[TiO(C_2O_4)_2] + Li_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 \downarrow + Li_2[TiO(C_2O_4)_2].$$

Comme précédemment un produit solide blanc se dépose par évaporation du filtrat ou par précipitation dans l'éthanol. Une réaction analogue fournit le complexe sodé (O. T. Na). Enfin, l'oxalatotitanate de potassium $K_2[TiO(C_2O_4)_2]$, $2\,H_2O$ utilisé est le produit commercial « Prolabo ».

ANALYSE CHIMIQUE. — Elle a permis de définir les différentes teneurs en éléments constituants des complexes obtenus par précipitation. La teneur en oxygène est obtenue par différence. Les métaux alcalins ont été dosés par spectrophotométrie de flamme et le titane

TABLEAU

p. cent (NH_4) ou métal alcalin		Ti (%)		C (%)		H (%)		O (%)	
Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
$(NH_4)_2[TiO(C_2O_4)_2]\,n.H_2O$									
12,25	12,4	16,29	16,1	16,33	16,4	0,68	0,7	54,45	54,4
$Li_2[TiO(C_2O_4)_2].x.H_2O$									
4,34	4,3	14,98	15,1	15,01	15,0	1,25	1,2	64,42	64,4
$Na_2[TiO(C_2O_4)_2].y.H_2O$									
14,29	14,1	14,88	14,7	14,91	14,7	1,24	1,3	54,67	55,2

par application de la méthode de Rahm [4]. Les résultats de ces analyses (tableau), permettent de déterminer le nombre de molécules d'eau de cristallisation; on obtient ainsi les valeurs : $n=1$ et $x=y=2$.

ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE. — L'ATG permet les observations suivantes : Soumis à un chauffage progressif à l'air ($150°C.h^{-1}$), tous ces complexes commencent à se déshydrater entre 70 et 80°C (et même à 40°C pour O.T.K), et perdent toute leur eau vers 150°C.

Dès 180°C commence la pyrolyse proprement dite de O.T.Li et O.T.NH_4 anhydres : une chute pondérale brutale correspond à la décomposition de la partie organique de ces deux combinaisons. Pour O.T.Li, la perte de poids se poursuit pratiquement jusqu'à 420°C en deux étapes peu distinctes (*fig.* 1 *b*). En revanche, la décomposition de O.T.NH_4, beaucoup plus rapide, s'effectue en une seule étape pratiquement achevée vers 270°C (*fig.* 1 *a*), la légère diminution de poids entre 350 et 480°C semble correspondre à la combustion du carbone résiduel et à la décomposition d'un certain carbonate $TiO_{2-x}(CO_3)_x$ [9].

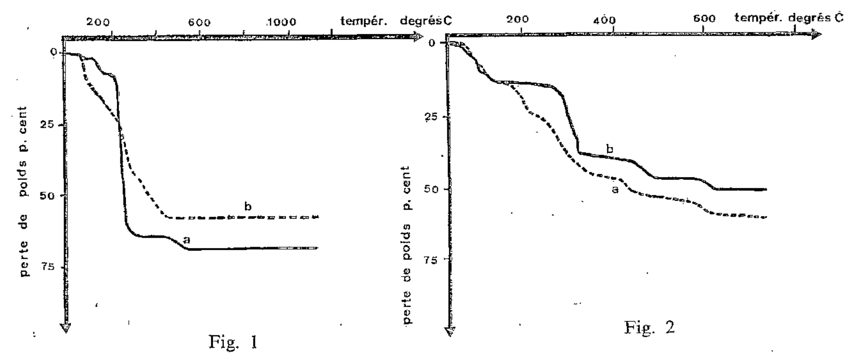


Fig. 1. — Analyse thermogravimétrique (ATG) de la décomposition thermique à l'air. (*a*) de l'oxalate de titanyle-ammonium; (*b*) de l'oxalate de titanyle-lithium.

Fig. 2. — Analyse thermogravimétrique de la décomposition thermique à l'air : (*a*) de l'oxalate de titanyle-sodium; (*b*) de l'oxalate de titanyle-potassium.

D'après son spectre X, le résidu final de la pyrolyse de O.T.NH_4 (vers 600°C) est attribué à la variété anatase de l'oxyde de titane TiO_2. Par contre, O.T.Li porté à la même température conduit à un produit blanc amorphe aux rayons X qui, maintenu durant quelques heures à 600°C, s'organise en un réseau cubique, attribuable au métatitanate de lithium α-Li_2TiO_3 [1].

Après déshydratation complète vers 150°C, les thermogrammes de O.T.Na et O.T.K, plus complexes, présentent un palier qui traduit une stabilité vis à vis du recuit à l'air, moins importante pour O.T.Na que pour O.T.K : la combustion de O.T.Na commence vers 210°C et se termine à 380°C tandis que O.T.K se dissocie entre 190 et 350°C (*fig.* 2 *a*, *b*). Ensuite un ralentissement net de la chute pondérale intervient dans les deux cas mais l'inflexion est plus prononcée pour O.T.K. Ce phénomène pourrait correspondre à la formation de carbonates alcalins stables. Enfin, la dernière phase de la réaction s'achève vers 640°C par la combinaison du carbonate alcalin avec l'oxyde de titane amorphe également présent, elle est accompagnée d'un dégagement gazeux (CO_2 et CO). Les résidus solides alors obtenus, trempés à l'air, sont encore trop mal organisés pour fournir un spectre X déchiffrable. Cependant, maintenus quelques heures à une température comprise entre 650 et 850°C, ils conduisent tous deux à des métatitanates alcalins M_2TiO_3.

ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE. — Les oxalates complexes de départ, évaporés ou précipités dans l'alcool, diffractent les rayons X et fournissent des diagrammes semblables, mais ceux obtenus par précipitation présentent des spectres plus nets totalement différents de ceux des oxalates simples constituants. Il ne s'agit donc pas de mélanges d'oxalates simples mais d'oxalates doubles comme le montrent leurs spectres infrarouges.

ÉTUDE INFRAROUGE. — Si la décomposition thermique des oxalates doubles de titanyle et de métaux à valence multiple a été largement étudiée ([5]-[7]), celle correspondant à des combinaisons avec des métaux alcalins semble restreinte à l'ammonium et au potassium ([8]-[10]).

Les différents oxalatocomplexes subissent le traitement thermique des échantillons soumis à l'ATG, complété en fin de montée par un traitement stabilisant d'une heure à température constante suivi d'une trempe à l'air. Les échantillons (pastilles KBr d'environ 150 mg) contiennent entre 0,3 et 0,4 % des produits de décomposition. Les spectres infrarouges sont réalisés entre 4 000 et 250 cm^{-1} à l'aide de deux appareils « Perkin Elmer 297 et 521 ».

Les spectres de O.T.NH_4 200, O.T.Li 180, O.T.Na 200 et O.T.K 220 conservent à la fois les bandes hydroxyles et celles des oxalatocomplexes : donc l'élimination de l'eau avant le début de la combustion semble réversible et ne peut être étudiée par cette technique d'échantillonnage. Une étude récente de la décomposition de O.T.NH_4 [9] distingue, contrairement à [8], deux étapes pour l'élimination de l'eau, chacune correspondant au départ d'une demi-molécule.

Une bande à 2 315 cm^{-1} sur les spectres de O.T.NH_4 280 et O.T.NH_4 340 est caractéristique de CO_2 piégé sur le solide et en légère interaction avec lui. Une petite quantité de CO justifie la bande faible à 2 195 cm^{-1} : La combustion de l'oxalate mixte entraîne la disparition des fréquences caractéristiques sur O.T.NH_4 280. Sur le spectre de O.T.NH_4 340, l'apparition de nouveaux maximums (surtout de celui à 1 460 cm^{-1}) traduit la formation d'un carbonate intermédiaire $TiO_{2-x}(CO_3)_x$, déjà disparu du spectre de O.T.NH_4 500. Ce dernier ne possède plus de bande infrarouge entre 4 000 et 1 100 cm^{-1} mais présente deux maximums à 640 cm^{-1} (intense) et à 350 cm^{-1} figurant encore sur les spectres de O.T.NH_4 600 et de O.T.NH_4 700. Ils pourraient caractériser l'oxyde de titane de forme anatase, le rutile possédant une bande supplémentaire vers 425 cm^{-1} [15].

Bien que la courbe ATG de O.T.Li (*fig.* 1 *b*) ressemble à celle de O.T.NH_4 (*fig.* 1 *a*), les spectres infrarouges des produits de décomposition de O.T.Li se rapprochent de ceux de O.T.Na et de O.T.K, par l'absence des bandes caractéristiques de CO_2 et de CO libres ou peu liés. Au moins trois étapes peuvent être distinguées pendant ces décompositions :

la première entraîne la destruction des oxalates mixtes et la formation des oxalates alcalins correspondants $Li_2C_2O_4$, $Na_2C_2O_4$, $K_2C_2O_4$, aux modes vibratoires bien définis [14] apparaissent respectivement sur les spectres de O.T.Li 300, O.T.Na 300 et O.T.K 320;

la seconde étape est caractérisée par la destruction des oxalates alcalins :

— avec la formation de $NaHCO_3$ et Na_2CO_3 dont les bandes figurent sur le spectre de O.T.Na 500, de $KHCO_3$ et K_2CO_3 [13] (O.T.K 500); on note par ailleurs un prolongement du massif ν (OH) jusqu'à 2 500 cm^{-1}; la formation d'hydrogénocarbonate proviendrait d'une réaction entre la vapeur d'eau atmosphérique et le carbonate alcalin [11];

— la décomposition de $Li_2C_2O_4$ est presque complète sur le spectre de O.T.Li 380 mais les traces des bandes à 1 330 et 876 cm^{-1} sont encore sur le spectre de O.T.Li 440. Sur ces deux spectres, les légers massifs à 1 445 et 1 510 cm^{-1} peuvent difficilement caractériser

Li_2CO_3, qui possède deux bandes intenses à 1 490 et 1 445 cm^{-1}, d'autant qu'y figurent deux bandes à 1 115 et 620 cm^{-1} encore présentes sur le spectre de O.T. Li 800;

la dernière étape aboutit à la formation de métatitanates alcalins $M_2^{(I)}\ TiO_3$:

— elle a déjà commencée au cours de la destruction de $Li_2C_2O_4$. Deux bandes à 620 cm^{-1} et 420 cm^{-1} (large) sont caractéristiques de Li_2TiO_3; la bande intense à 1 115 cm^{-1} traduit certainement une liaison Ti=0 double comme dans le bis acétylacétonate de titanyle; un enchaînement Ti—O—Ti, comme dans $TiOSO_4$, posséderait deux fréquences à 820 et 920 cm^{-1} [17], absentes du spectre de O.T. Li 800. Enfin, le produit de décomposition de O.T. Li 800 a encore un aspect pulvérulent alors que ceux de O.T. Na 800 et O.T. K 800 sont fondus;

— par la destruction des carbonates et hydrogénocarbonates de sodium et de potassium qui se traduit par la destruction progressive du maximum centré vers 1 450 cm^{-1} sur O.T. Na 700 et 800 et O.T. K 700 et 800 et par la disparition du massif compris entre 3 500 et 2 500 cm^{-1}; Ba_2TiO_3 et K_2TiO_3 peuvent être identifiés sur leur spectre grâce à une bande à 620 cm^{-1} accompagnée respectivement par une bande large à 430 et 455 cm^{-1} [18]. Un tel mécanisme a été mis en évidence lors de la décomposition d'oxalates mixtes de potassium et de différents métaux divalents ([11]-[12]).

Les stabilités thermiques différentes des oxalates et des carbonates alcalins [16] pourraient expliquer les écarts notés pendant la décomposition des oxalatocomplexes : d'une part O.T. NH_4, d'autre part O.T. Li et enfin O.T. Na et O.T. K. Nous continuons à approfondir le mécanisme de décomposition thermique des oxalates de titanyle-lithium et de titanyle-sodium. Enfin nous publierons prochainement une étude sur la décomposition thermique des oxalates mixtes de vanadyle et des métaux alcalins.

(*) Remise le 12 mai 1980; acceptée après révision le 7 juillet 1980.

[1] Y. SAIKALI, *Comptes rendus*, 285, série C, 1977, p. 563.
[2] M. ROUBIN, *Thèse de doctorat 3e cycle*, Lyon, 1965.
[3] Y. SAIKALI, *Thèse Docteur d'État es Sciences*, Lyon, 1970.
[4] J. A. RAHM, *Anal. Chem.*, 24, 1952, p. 1832.
[5] G. M. H. DE VELDE et P. J. D. ORANJE, *Thermochim. Acta*, 14, 1976, p. 269.
[6] H. S. GOPALAKRISHNAMURTHY, M. SUBBA RAO et T. R. NARAYANANKUTTY, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 37, 1975, p. 891.
[7] H. S. GOPALAKRISHNAMURTHY, M. SUBBA RAO et T. R. NARAYANANKUTTY, *Thermochim. Acta*, 13, 1975, p. 183.
[8] H. A. PAPAZIAN, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 54, 1971, p. 250.
[9] G. M. H. VANDEVELDE et P. J. D. ORANJE, *Thermal Anal. Proc. Int. Conf. 4th Budapest*, 1, 1974, p. 85.
[10] D. BROADBENT, D. DOLLIMORE et J. DOLLIMORE, *Analyst*, 94, 1969, p. 543.
[11] K. NAGASE, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 46, 1973, p. 144.
[12] K. NAGASE, K. SATO et N. TANAKA, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 48, 1975, p. 868.
[13] F. A. MILLER et C. H. WILKINS, *Anal. Chem.*, 24, 1952, p. 1253.
[14] M. JUDITH SCHMELZ, T. MIYAZAWA, S. I. MIZUSUAMA, T. J. LANE et J. V. QUAGLIANO, *Spectrochim. Acta*, 9, 1957, p. 51.
[15] L. C. AFRECIS et J. T. VANDEBERG, *J. Paint Technol.*, 38, 1966, p. 169.
[16] G. PAPIN, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 691.
[17] C. G. BARRACLOUGH, J. LEWIS et R. S. NYHOLM, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 3552.
[18] A. M. BROBROVA, I. G. ZHIGUN, M. I. BRAGINA et A. A. FOTIEV, *Zh. Prikl. Spektrosk.*, 8, 1968, p. 86.

Y. S. : *Laboratoire de Chimie minérale-I associé au C.N.R.S. libanais, Université libanaise, Faculté des Sciences, Hadeth, Beyrouth, Liban;*

P. V. : *E.R.A. n° 474, Laboratoire de Chimie analytique-3, Université Claude-Bernard - Lyon-I, 43, boulevard du 11-Novembre-1918, 69622 Villeurbanne Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE MOLÉCULAIRE. — *Sur une méthode de mesures des variations des propriétés électriques des oxydes quasi stœchiométriques : Application à l'oxyde de gallium :* Ga_2O_3. Note (*) de **François Eba** et **Paul Godé**, présentée par Jacques Bénard.

L'emploi d'une sonde « bifilaire » permet à des températures moyennes (1 000-600°C) l'étude des variations des propriétés électriques (conductivité et pouvoir thermoélectrique) des oxydes quasi stœchiométriques en fonction de la pression d'oxygène d'équilibre. Le cas de l'oxyde de gallium Ga_2O_3 β est étudié.

The utilisation of a "bifilar" sample allows to study the electrical properties variations of the almost stoichiometric oxides, in relation with oxygen pressure. Here gallium oxide β Ga_2O_3 is studied by this method.

La mesure des variations des propriétés électriques (conductivité et pouvoir thermoélectrique) des oxydes blancs quasi stœchiométriques en fonction de la pression d'oxygène et de la température d'équilibre est souvent rendue difficile, surtout à des températures moyennes (en dessous de 1 000°C), en raison de la très faible conductivité électrique de ces composés. Jusqu'à présent ([1], [2], [3]), nous avions opéré sur des barreaux cylindriques allongés, frittés, obtenus par compression d'une poudre dans une presse isostatique, avec un fil conducteur en platine noyé à chaque extrémité du barreau. Ces échantillons possèdent une bonne réactivité vis-à-vis des variations des pressions partielles d'oxygène mais leur résistance électrique au-dessous de 1 000°C devient souvent très grande et peu mesurable.

L'utilisation d'une pastille d'oxyde comprimée et frittée de très faible épaisseur, coincée entre deux plaques conductrices en platine permet d'obtenir des résistances électriques plus faibles mais présente un manque de réactivité vis-à-vis des variations des pressions d'oxygène au-dessous de 1 000°C.

Ces différents inconvénients ont été évités par la mise au point d'une sonde « bifilaire ». Le barreau d'oxyde est traversé longitudinalement par deux fils de platine parallèles noyés dans la masse et très rapprochés l'un de l'autre.

Les résistances électriques, beaucoup plus faibles, sont divisées par un facteur de l'ordre de 20 à 40 par rapport aux valeurs obtenues au moyen des deux techniques précédemment décrites. La relation entre la conductivité vraie et la résistance ainsi mesurée est obtenue en comparant les mesures effectuées avec ce « bifilaire » et une pastille de géométrie bien connue placés dans une zone de température et de pression partielle d'oxygène pour lesquelles la conductivité électrique est relativement élevée.

La détermination des variations du pouvoir thermoélectrique est effectuée suivant le même principe mais cette fois, l'écartement des deux fils parallèles est un peu plus important afin de réaliser un compromis entre l'obtention d'une résistance pas trop élevée et une différence de températures entre les deux fils suffisante.

Nous avons appliqué cette technique à l'oxyde de gallium : Ga_2O_3 pur à 99,99 %. A haute température l'oxyde stable est le β Ga_2O_3 de structure monoclinique A_2/m ($a = 12,23$ Å, $b = 3,04$ Å, $c = 5,08$ Å, $\beta = 103°43'$).

Cet oxyde se réduit dans l'échelle des pressions d'oxygène décroissantes en Ga_2O gazeux au-dessus de 600°C. L'équilibre de réduction s'écrit alors :

$$Ga_2O_3\,(s) \leftrightarrows Ga_2O\,(g) + O_2\,(g).$$

D'après l'étude thermogravimétrique isotherme à pressions partielles d'oxygène décroissantes effectuée entre 700 et 1 100°C, le β Ga_2O_3 est pratiquement stœchiométrique et sa réduction à l'état de Ga_2O vapeur ne devient appréciable qu'au-delà d'une certaine pression d'oxygène (*fig.* 1).

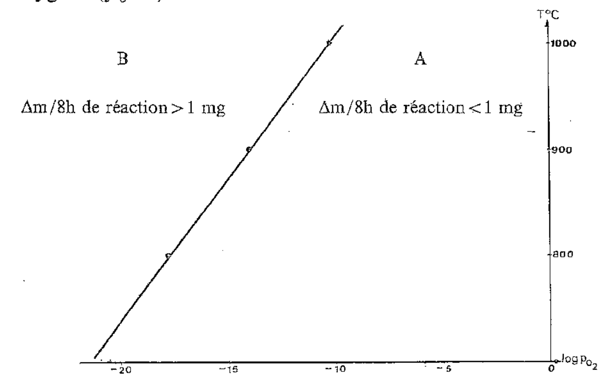


Fig. 1. — Détermination de la vitesse de réduction de Ga_2O_3 en Ga_2O gaz en fonction de T et de Po_2. Dans la zone A : Δ*m* pour 8 h de réaction <1 mg. Dans la zone B : Δ*m* pour 8 h de réaction >1 mg.

Le phénomène de réduction de Ga_2O_3 en Ga_2O vapeur ne perturbe pas les mesures des variations des propriétés électriques car la mise en équilibre des défauts de structure avec une pression d'oxygène donnée est beaucoup plus rapide que la transformation en oxyde inférieur.

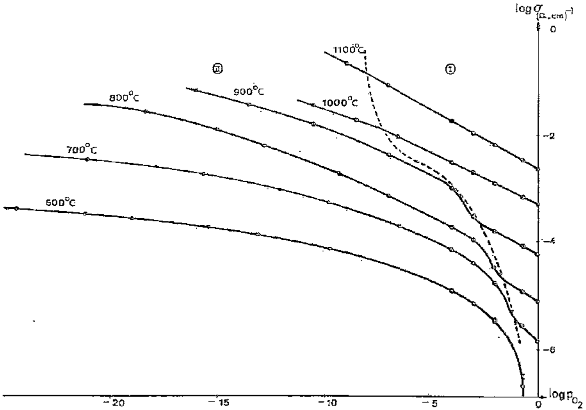


Fig. 2. — Variations de la conductivité de Ga_2O_3 en fonction de T et Po_2. (la courbe en pointillés sépare les zones I et II).

Les variations de la conductivité électrique de l'oxyde de gallium ont déjà été étudiées dans des zones de température et de pression d'oxygène très limitées et les résultats des différents auteurs sont peu concordants ([4] à [7]).

Nos résultats représentés sur les figures 2, 3 et 4 mettent en évidence les phénomènes suivants :

— Ga_2O_3 est un semi-conducteur électronique de faible conductivité électrique de type *n*;

— dans une zone I dont l'étendue dans le domaine de pressions partielles d'oxygène décroît avec la température pour devenir nulle au-dessous de 700°C, la conductivité varie linéairement avec la pression d'oxygène suivant la loi :

$\sigma = \sigma_0 (p_{O_2})^{1/m}$ avec *m* décroissant régulièrement avec la température de −5,1 à 1 100°C jusqu'à −4,2 à 700°C.

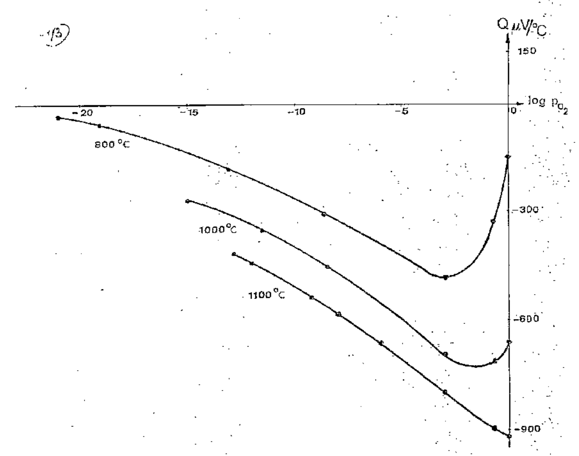


Fig. 3. — Variations du coefficient thermoélectrique de Ga_2O_3 en fonction de T et Po_2.

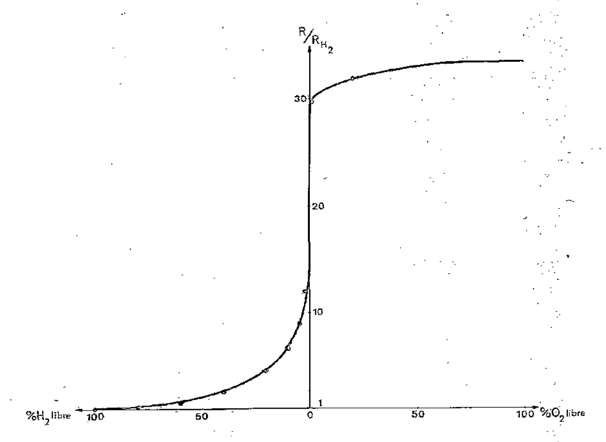


Fig. 4. — Variations du rapport R/R_{H_2} de la résistance électrique R de Ga_2O_3 à la résistance R_{H_2} dans l'hydrogène pur à 400°C en fonction des teneurs en H_2 ou O_2 libres (R_{H_2} de l'ordre de $4.10^4\ \Omega$).

Ces valeurs expérimentales sont compatibles avec la théorie de Kroger et Vink [8] aussi bien dans l'hypothèse de gallium interstitiel ($m = -5{,}3$; -4; $-2{,}66$ suivant l'état d'ionisation du métal) que dans le cas de lacunes en oxygène ($m = -6$ ou -4);

— dans l'autre partie du domaine (zone II), la conductivité isotherme ne varie plus linéairement avec la pression d'oxygène. Le passage entre les deux zones I et II se fait au-dessous de 900°C avec une augmentation de la conductivité électrique qui est d'autant plus forte que la température est plus basse (*fig.* 2 et 4);

— d'après l'allure des courbes de variations du pouvoir thermoélectrique (*fig.* 3), la pression d'oxygène correspondant à l'oxygène pur ($p_{O_2} = 1$ atmosphère) est très proche d'une transition $n \rightleftarrows p$ pour laquelle le pouvoir thermoélectrique est nul;

— la mesure de la résistance électrique par la méthode du « bifilaire » peut être suivie jusqu'à une température relativement basse (400 à 300°C). Dans cette zone, l'oxyde de gallium : β Ga_2O_3 n'est plus réellement en équilibre avec une pression d'oxygène mais sa résistance électrique reste très sensible à la présence d'hydrogène ou d'oxygène libres (*fig.* 4).

Cette propriété pourrait être utilisée comme signal de détection de gaz oxydo-réducteurs.

(*) Remise le 7 juillet 1980, acceptée le 15 septembre 1980.

[1] P. Gode, J. P. Pelegrin et J. J. Oehlic, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 171.

[2] A. Duquesnoy, J. J. Oehlig et P. Gode, *Analusis*, 7, n° 1, 1979, p. 5-12.

[3] P. Lafollet et A. Duquesnoy, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 359.

[4] L. N. Cojocaru et I. D. Alecu, *Z. physik Chem*, 84, 1973, p. 325-331.

[5] L. N. Cojocaru, *Rev. Roum. phys.*, 18, 1973, p. 409.

[6] T. Sasaki et K. Hijikata, *Proc. Inst. Nat. Sc. Nihon Univ.*, 9, 1974, p. 29.

[7] T. Harwig, G. J. Wubs et G. J. Dirksen, *Solid State comm.* 18, 1976, p. 1223-1225.

[8] F. A. Kröger et H. J. Vink, *Solid State Physics*, F. Seitz et D. Turnbell, éd., Academic Press, New York, 1966, p. 3-307.

Laboratoire des Matériaux semi-conducteurs,
U.E.R. Sciences exactes et naturelles d'Amiens,
33, *rue Saint-Leu*, 80039 *Amiens Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE : SYNTHÈSES. — *Synthèse de la dihydroxystannyl méso tétra (p-sulfophénylammonium) porphyrine*. Note (*) de **Jean-Claude Pommier, Michèle Dabadie** et **Abdelmoula Rzama**, transmise par Raymond Calas.

Deux voies de synthèse de porphyrines de l'étain IV solubles dans l'eau sont décrites : insertion de chlorure d'étain (II) dans une porphyrine tétrasulfonée et sulfonation de la dichlorostannyltétraphénylporphyrine, la première méthode conduisant au composé le plus pur.

Two routes for the synthesis of water soluble tin IV porphyrins are reported: insertion of tin (II) dichloride into a tetrasulphophenylporphyrin, and sulphonation of the tetraphenylporphyrin tin dichloride, the former leading to the purest compound.

Depuis la découverte de l'affinité tumorale de la tétra (*p*-sulfophényl) porphyrine par Winkelman [1], de nombreux efforts ont tendu vers l'application de ce type de composés, surtout comme traceurs radioactifs ([2], [3], [4]). Dans le même domaine, quelques métalloporphyrines ont été étudiées, du fait de leur avantage constitué par le fait que le métal lui-même pouvait constituer la sonde radioactive ([5], [10]). Malheureusement, les résultats n'ont pas été très décisifs dans la mesure où de grandes quantités de métal radioactif se trouvent déssiminées à travers l'organisme. Au moins dans le cas du cobalt, cette absence de spécificité semble due à une importante démétallation *in vivo*, puisque Winkelman [5] a pu montrer que 45 % du cobalt étaient perdus dès l'injection. Un comportement similaire a été rapporté dans le cas du zinc [10].

Une possibilité pour pallier cette difficulté pouvait être l'utilisation d'un métal plus intimement lié à la porphyrine. Dans cette optique, les dérivés de l'étain apparaissent comme particulièrement intéressants, d'une part à cause de leur très grande stabilité ([11], [12], [15]), et d'autre part du fait que l'étain possède des isotopes radioactifs applicables en scintigraphie.

Mais si les porphyrines de l'étain sont très stables, par contre leur préparation est quelquefois plus difficile que celle d'autres métalloporphyrines ([13], [14]). Il est caractéristique de constater que, alors que les synthèses de beaucoup de métalloporphyrines hydrosolubles sont décrites, aucune étude ne rapporte celle de leurs homologues stanniques, excepté un article récent rapportant — parmi beaucoup d'autres métaux — l'insertion de l'étain métallique lui-même dans la porphyrine tétrasulfonée, mais sans détails expérimentaux, ni données analytiques, et sans indication concernant les substituants liés au métal et le degré d'oxydation de celui-ci [14].

Nous rapportons ici la première préparation non ambiguë de la dihydroxystannyl (IV) méso tétra (*p*-sulfophénylammonium) porphyrine.

A priori, deux voies pouvaient être utilisées :

— sulfonation de la dichlorostannyl méso tétraphénylporphyrine :

$$\mathrm{TPPSnCl_2} \xrightarrow[(2)\ \mathrm{CO_3Na_2\ ou\ NH_4OH}]{(1)\ \mathrm{SO_4H_2}} p\text{-}\mathrm{SO_3Na\,(ou\ NH_4)_4\,TPPSnCl_2}$$

— insertion de chlorure d'étain dans une porphyrine déjà sulfonée ($TPPS_4$) :

$$TPPS_4 + SnCl_2 \rightarrow TPPS_4SnCl_2$$

La première réaction donne un composé dont le dosage de chlore est faible (la moitié de la valeur théorique) par suite de l'échange d'anions intervenant au cours du traitement basique. Cette expérience est cependant significative, car bien que les conditions expérimentales soient particulièrement sévères (8 h à 100° en présence d'acide sulfurique concentré), aucune démétallation n'intervient, ainsi que le montrent le dosage d'étain, le spectre ultraviolet, et le fait que, tout au long de la réaction, le milieu reste pourpre et non vert, alors qu'il le serait si de la porphyrine non métallée était présente.

Ceci met une fois de plus en évidence la remarquable stabilité des porphyrines de l'étain et permet les meilleurs espoirs quant à leur comportement *in vivo*.

La seconde voie — l'insertion de l'étain dans la porphyrine métallée — constitue la meilleure approche dans la mesure où la métallation intervient dans la dernière étape de la synthèse et que le produit obtenu est analytiquement pur. Cependant, l'isolation du produit nécessite des conditions expérimentales très précises du fait de l'intervention de réactions secondaires qui compliquent l'obtention du composé à l'état pur. L'insertion elle-même doit être conduite dans un mélange de DMF et de pyridine et peut être suivie en observant par spectrographie ultraviolette la disparition de la bande à 510 nm caractéristique de la porphyrine de départ [19].

A ce stade, le produit isolé par quelque méthode de purification que ce soit, contient une quantité trop importante d'étain, vraisemblablement par suite de la réaction du chlorure stanneux avec les groupes sulfonate. Afin de pallier cette difficulté, il est nécessaire de traiter le composé obtenu par l'acide sulfurique afin de précipiter la porphyrine sous forme d'acide tétrasulfonique. Celui-ci est ensuite neutralisé par l'ammoniaque.

Durant cette opération, les chlores liés à l'étain sont remplacés par des groupes hydroxyle, comme le montre la réaction avec l'hexaméthyldisilazanne qui conduit, immédiatement après le mélange, à l'apparition de signaux correspondant aux deux groupes Me_3SiO- au-dessus et au-dessous du plan de la porphyrine, à $-2{,}05.10^{-6}$ (par rapport au TMS) avec l'intensité attendue par rapport aux protons des cycles pyrroliques

$$TPPS_4Sn(OH)_2 + Me_6Si_2NH \rightarrow TPPS_4Sn(OSiMe_3)_2$$

Nous décrirons dans ce qui suit une préparation typique de cette porphyrine stannique. La porphyrine de base, $TPPH_2(SO_3NH_4)_4$ est préparée selon une méthode connue [16]. A 500 mg de ce composé recouvert de 3 cm^3 de pyridine, sont ajoutés 500 mg de $SnCl_2$, $2H_2O$ dissous dans 40 cm^3 de DMF, et le mélange est chauffé à 80°C pendant 2 h. Après retour du milieu à température ordinaire, celui-ci est filtré et 120 cm^3 de chloroforme sont ajoutés au filtrat. Après filtration les cristaux résultants sont lavés à l'acétone au reflux pendant 1 h.

Après filtration, le précipité obtenu est dissous dans 25 cm^3 d'eau, et 12 cm^3 d'acide sulfurique concentré sont rajoutés afin de précipiter la porphyrine stannique sous forme d'acide tétrasulfonique. Le précipité est filtré, lavé plusieurs fois à l'eau, puis dissous dans quelques centimètres cubes d'ammoniaque. La solution est évaporée sous vide et les cristaux résultants (430 mg, 77 %) sont finalement séchés sous vide (0,01 mmHg) pendant 14 h. Le spectre RMN, effectué dans un mélange de diméthylsulfoxyde d_6 et d'eau lourde, montre la multiplicité attendue pour les protons pyrroliques (singulet, 8 H) et les protons aromatiques (spectres de type AB, 16 H). Le spectre ultraviolet indique dans la région visible les

absorptions suivantes, nm : 430 (bande de Soret), 544, 594, 626. L'analyse thermogravimétrique indique la présence de douze molécules d'eau de cristallisation. L'analyse élémentaire donne des résultats conformes à la structure attendue (calculé pour $C_{44}H_{42}O_{14}N_8S_4Sn$, $12H_2O$: C 38,57, H 4,82, N 8,18, S 9,35, Sn 8,69; trouvé : C 38,71, H 4,83, N 8,4, S 9,7, Sn 8,8).

A partir de ce protocole expérimental, la préparation du composé stannique radioactif a pu être réalisée et les résultats de l'étude de son activité biologique seront publiés par ailleurs [18].

(*) Remise le 9 juin 1980; acceptée après révision le 7 juillet 1980.

[1] J. Winkelman, *Cancer Research*, 23, 1962, p. 589.
[2] J. Winkelman, G. Slater et J. Grossman, *Cancer Research*, 27, 1967, p. 2060.
[3] J. D. Austen, S. McConnell, C. J. Carrano et M. Tsutsui, *Cancer treatment Reports*, 62, 1978, p. 511.
[4] C. J. Carrano, M. Tsutsui et S. McConnell, *Chem. Biol. Interactions*, 21, 1978, p. 233.
[5] J. Winkelman, S. Rubenfeld et J. McAfee, *J. Nucl. Med.*, 5, 1964, p. 462.
[6] J. Winkelman, J. McAfee, H. N. Wagner Jr et R. G. Long, *J. Nucl. Med.*, 3, 1962, p. 249.
[7] P. Hambright, J. C. Smart, J. McRae, Y. Yano, P. Chu et A. J. Bearden, *Inorg. Chem. Nucl. Lett.*, 12, 1976, p. 217.
[8] R. Bases, S. S. Brodie et S. Rubenfeld, *Cancer*, 11, 1958, p. 259.
[9] P. Hambright, R. Fawwaz, P. Valk, J. McRae et A. J. Bearden, *Bioinorg. Chem.*, 5, 1975, p. 87.
[10] L. O. J. Manganiello et F. H. J. Figge, *Bull. School. Med. Univ. Maryland*, 3, 1951, p. 36.
[11] J. N. Phillips, *Rev. Pure Appl. Chem.*, 10, 1960, p. 35.
[12] J. E. Falk, *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier Amsterdam, 1964.
[13] A. D. Adler, F. R. Longo, F. Kampas et J. Kim, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 1970, p. 2443.
[14] O. Herrmann, S. H. Mahdi et A. Corsini, *Can. J. Chem.*, 56, 1978, p. 1084.
[15] T. N. Lomova et B. D. Berezin, *Zh. Neorganish. Khim.*, 24, 1979, p. 1574.
[16] E. B. Fleisher, J. M. Palmer, T. S. Srivastava et A. Chatterjee, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 3162.
[17] D. G. Whitten, J. C. Yau et F. A. Carrol, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 2291.
[18] M. Denechaud, M. Laval, M. Dabadie, J. C. Pommier et D. Ducassou, *Bulletin du Cancer* (à paraître).
[19] Comme dans tous les autres cas d'insertion d'étain dans les porphyrines à partir de $SnCl_2$, l'étain passe au degré d'oxydation IV, comme le montre le spectre d'absorption visible du composé obtenu. On sait en effet [17] que les porphyrines de l'étain II sont particulièrement instables, s'oxydent très facilement et ne peuvent être obtenues que dans des conditions expérimentales extrêmement strictes.

Laboratoire de Chimie des Composés organiques du Silicium et de l'Étain, associé au C.N.R.S., Université de Bordeaux-I, 33405 Talence;
Laboratoire de Physique nucléaire et de Radiobiologie, Université de Bordeaux-II, 146, rue Léo-Saignat, 33000 Bordeaux.

CHIMIE ORGANIQUE : SYNTHÈSES. — *Synthèse asymétrique de dipeptides par réduction d'un bisdéhydrodipeptide.* Note (*) de **Jean-Claude Poulin, Dominique Meyer** et **Henri B. Kagan**, Correspondant de l'Académie.

Le N-acétyl déhydrophénylalanyl-déhydrophénylalanine a été réduit en présence d'un catalyseur homogène de rhodium ayant la (−) diop comme coordinat. Deux dipeptides diastéréoisomères ont été séparés, l'un d'eux présente une pureté optique de 79 %. Les résultats de ces expériences sont discutés.

N-acetyl dehydrophenylalanyl-dehydrophenylalanine was reduced in presence of a homogeneous rhodium catalyst with (−) diop as ligand. Two diastereomeric dipeptides were separated, one of them has 79 % e.e. Results of these experiments are discussed.

Les progrès de la catalyse asymétrique à l'aide de complexes chiraux du rhodium ont permis de synthétiser des amino-acides avec des puretés optiques très élevées ([1]-[5]). Nous avons récemment montré ([6], [7]) ainsi qu'une équipe japonaise [8], que la réduction de monodéhydrodipeptides tels que Ac ΔPhe (S)-PheOMe pouvait conduire à un excellent contrôle de la stéréochimie du nouveau centre asymétrique formé grâce au choix du catalyseur convenable. Il devient donc possible, par exemple, de préparer à volonté les diastéréoisomères Ac (S)-Phe (S)-PheOMe et Ac (R)-Phe (S)-PheOMe au départ de Ac ΔPhe (S)-PheOMe.

Nous désirons indiquer nos premiers résultats concernant la synthèse des mêmes dipeptides mais en utilisant un substrat *doublement prochiral*, Ac ΔPhe ΔPheOH **1**. Le système catalytique est le catalyseur *in situ* $|RhCl(C_2H_4)_2|_2 + (-)$ Diop **7** [3].

En opérant dans le méthanol comme solvant sous une pression d'hydrogène de 1 bar, nous observons une réduction totale en 24 h. Après estérification par le diazométhane, le mélange des deux diastéréoisomères $(S_1S_2+R_1R_2)$ **4** *b* et $(R_1S_2+S_1R_2)$ **4** *b* est chromatographié sur colonne de silice (élution par CH_2Cl_2 et 2 % MeOH). Chaque diastéréoisomère est récupéré souillé de moins de 5 % de son stéréoisomère. La composition $(S_1S_2+R_1R_2)$ **4**/$(R_1S_2+S_1R_2)$ **4** a été estimée par RMN en présence de Eu $(fod)_3$ à 55/45. La pureté optique de chaque diastéréoisomère a été déduite de la mesure de son pouvoir rotatoire comparé à la valeur du composé optiquement pur.

$(R_1R_2+S_1S_2)$ **4** *b* $(\alpha)_D^{23} = +3{,}2°$ ($c=1$, MeOH); pureté optique : 9 %.

$(R_1S_2+S_1R_2)$ **4** *b* $(\alpha)_D^{23} = -9{,}9°$ ($c=1$, MeOH); pureté optique : 79 %.

Les pouvoirs rotatoires de (S_1S_2) **4** *b* et (R_1S_2) **4** *b* optiquement purs sont respectivement de $-34{,}2°$ ($c=1$, MeOH) et $-12{,}6°$ ($c=1$, MeOH) mesurés dans les mêmes conditions.

Discussion. — Le bilan de la réaction se traduit par la formation de (R_1R_2) **4** (9 % e. e.) et de (R_1S_2) **4** (79 % e. e.) dans les proportions relatives 55/45. La réduction asymétrique de **1** est le cas particulier de celui d'un substrat ayant deux centres prochiraux (que nous numéroterons arbitrairement 1 et 2). Un chemin réactionnel passera par les intermédiaires R_1 et S_1, une autre voie étant la formation de R_2 et S_2. Le produit final sera le mélange de $R_1R_2+S_1S_2+R_1S_2+S_1R_2$. La connaissance simultanée du rapport des diastéréoisomères $(R_1R_2+S_1S_2)/(R_1S_2+S_1R_2)$ et la pureté optique de chacun d'entre eux permet de calculer la composition du mélange.

Nous trouvons : 30 % R_1R_2, 25 % S_1S_2, 40 % R_1S_2, 5 % S_1R_2. La pureté optique au niveau des carbones asymétriques 1 et 2 peut être également évaluée, on calcule respectivement 40 % e. e. (R_1) et 30 % e. e. (S_2).

Ph H Ph H
CH_3CO-HN $CO-NH$ CO_2H
(Z) (Z)
1

Ph H Ph
CH_2
CH_3CO-HN $CO-NH$ H CO_2H
(Z)
2

Ph
CH_2 Ph H
CH_3CO-HN H $CO-NH$ CO_2H
(Z)
3

Ph Ph
CH_2 CH_2
1 2
CH_3CO-HN H $CO-NH$ H CO_2R

4a : R = H
b : R = CH_3

R_1R_2 S_1S_2
R_1S_2 S_1R_2

Ph H
CH_3CO-NH $CO-NH-CH_2-CO_2H$
5

H_2 →

Ph
CH_2
CH_3CO-NH H $CO-NH-CH_2CO_2H$
6

H
O PPh$_2$
O PPh$_2$
H
7

Les études précédentes ([6], [7]) utilisant le catalyseur Rh (−) diop sur les substrats **2** R_2 et **2** S_2 nous permettent par des calculs simples d'éliminer l'éventualité du chemin unique **1** → **2** → **4**. L'hydrogénation de Ac ΔPhe GlyOH **5** a été effectuée à l'aide du même catalyseur, nous fournissant **6** avec une pureté optique de 72 % (R) (dosé par RMN à l'aide d'un réactif de déplacement chimique chiral). Si nous faisons l'hypothèse que la réaction **1** → **3** est assimilable à **5** → **6**, nous pouvons également éliminer le passage unique par la voie **1** → **3** → **4**.

La réduction de **1** en **4** s'effectue donc vraisemblablement d'une manière compétitive par les deux chemins réactionnels décrits. Afin de chiffrer la contribution de chaque voie et de préciser les autres inconnues de ce système, nous préparons actuellement **3** S_1.

Les réactions décrites sur **1** seront poursuivies par des catalyseurs plus efficaces que la Diop 7. Ces réactions modèles vont être généralisées car la réduction stéréocontrôlée de polydéhydropeptides peut être d'un grand intérêt pour la synthèse de petits peptides doués d'activité biologique.

(*) Remise le 7 juillet 1980.

[1] H. B. KAGAN et J. C. FIAUD, *New Approaches in Asymmetric Synthesis* dans *Topics in Stereochemistry*, 10, 1978, p. 175.

[2] D. VALENTINE et J. W. SCOTT, *Synthesis*, 1978, p. 329.

[3] T. P. DANG, J. C. POULIN et H. B. KAGAN, *J. Organometal. Chem.*, 91, 1975, p. 39.

[4] W. S. KNOWLES, M. J. SABACKY, B. D. VINEYARD et D. J. WEINKAUFF, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 1975, p. 2569.

[5] M. D. FRYZUK et B. BOSNICH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99, 1977, p. 6262.

[6] D. MEYER, *Thèse*, Orsay, juin 1980.

[7] D. MEYER, J. C. POULIN, H. B. KAGAN, H. LEVINE-PINTO, J. L. MORGAT et P. FROMAGEOT, *J. Org. Chem.* (accepté pour publication).

[8] K. ACHIWA et T. SUZUKI, *Tetr. Letters*, 1980, p. 1239.

Laboratoire de Synthèse asymétrique, associé au C.N.R.S.,
Université Paris-Sud, 91405 *Orsay Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE : SYNTHÈSES. — *Réarrangements au cours de l'hydroboration suivie d'oxydation chromique : nouvelles synthèses inattendues des chromanones-4.* Note (*) de **B. Serge Kirkiacharian**, présentée par Alain Horeau.

L'hydroboration suivie d'oxydation chromique de la coumarine, l'hydroxy-4 coumarine, la chromone, la méthoxy-7 coumarine, l'hydroxy-4 méthoxy-7 coumarine et de la méthoxy-7 chromone, conduit aux chromanones-4 et non aux chromanones-3 attendues.

Hydroboration followed by chromic acid oxidation of coumarin, 4-hydroxy coumarin, chromone, 7-methoxy coumarin, 4-hydroxy 7-methoxy coumarin and 7-methoxy chromone leads to 4-chromanones and not to the expected 3-chromanones.

Au cours de précédents travaux ([1]-[5]), nous avons montré que l'hydroboration suivie d'oxydation chromique [6] de coumarines **1** et d'hydroxy-4 coumarines substituées en position 3, permet d'accéder directement aux chromanones-4 correspondantes **4**, alors qu'elles étaient antérieurement obtenues en deux étapes selon la séquence : coumarine **1** ou hydroxy-4 coumarine **2** → chromanol-4 **3** → chromanone-4 **4** (schéma I).

Schéma I.

1 2 3 4 R R' O OH i ii iii

(i)=(1) B_2H_6; (2) OOH^-;
(ii)=$Na_2Cr_2O_7$, H_2O, H_2SO_4 ou CrO_3, H_2O, pyridine (Cr^{VI});
(iii)=(1) B_2H_6; (2) Cr^{VI};
R=alkyle, aryle, arylalkyle;
R'=H, OCH_3.

Dans le cas de la coumarine **5** (R'=H), de l'hydroxy-4 coumarine **6** (R'=H) et de la chromone **7** (R'=H) non substituées sur le sommet 3, seule l'hydroboration suivie d'oxydation par l'eau oxygénée alcaline [6] avait été étudiée et avait conduit à l'hydroxy-3 chromanne **8** (R'=H) [7] et à partir de ce dernier à la chromanone-3 **9** (R'=H) par oxydation chromique [8]. Il était concevable de s'attendre à ce que l'hydroboration suivie d'oxydation chromique de ces mêmes molécules **5**, **6** et **7** forme en une seule étape la chromanone-3 **9** (R'=H), sans qu'il soit nécessaire de passer par l'intermédiaire du chromanol-3 **8** (R'=H).

En vue de vérifier la validité de cette hypothèse et de disposer de la chromanone-3 difficilement accessible par d'autres voies, la réaction d'hydroboration suivie d'oxydation chromique a été appliquée aux trois dérivés **5**, **6** et **7**; elle a conduit à des résultats inattendus. En effet, au lieu d'accéder à la chromanone-3 **9** (R' = H) attendue, c'est son isomère, la chromanone-4 **10** (R' = H) qui a été isolée avec des rendements de 20 %, selon le schéma II ci-après.

La chromanone-4 **10** (R' = H), de PF 39°C (éther de pétrole) a été séparée des mélanges réactionnels par chromatographie sur colonne de silice. Sa structure a été confirmée par l'épreuve du point de fusion mélangé et la superposition de son spectre infrarouge avec celui d'un échantillon de référence préparé selon [10]. En effet, ce spectre présente une bande carbonyle $\nu C=O$ à 1 680 cm^{-1} alors que celle-ci est à 1 720 cm^{-1} dans le cas des chromanones-3 [11]; par ailleurs elle forme une semicarbazone de PF 227°C (alcool) en accord avec les données de la littérature [10], alors que le PF de la semicarbazone de la chromanone-3 est de 188°C [12].

Schéma II

R O O
5

R O O OH
6

R O O
7

i
R O 3 OH
8

ii
R O 3 O
9

iii

R O 4 O
10

(i) = (1) B_2H_6; (2) OOH^-;
(ii) = Cr^{VI};
(iii) = (1) B_2H_6; (2) Cr^{VI}.
R' = H, OCH_3.

Fort de ces résultats, nous avons cherché à les généraliser. Dans ces conditions, la réaction d'hydroboration suivie d'oxydation chromique a été appliquée à la méthoxy-7 coumarine ou herniarine **5** (R' = OCH_3), l'hydroxy-4 méthoxy-7 coumarine **6** (R' = OCH_3) et à la méthoxy-7 chromone **7** (R' = OCH_3). Elle a également conduit dans les trois cas après séparation sur colonne de silice, à la méthoxy-7 chromanone-4 **10** (R' = OCH_3), de PF 55°C (éther de

pétrole) et dont le spectre infrarouge présente une bande caractéristique à 1 680 cm^{-1}. Sa structure a été établie par comparaison avec un échantillon de référence préparé selon [13] par l'épreuve du PF mélangé et la superposition de leurs spectres infrarouges. Elle forme également une semicarbazone de PF 222°C (éthanol) [13].

L'étude du mécanisme de cette réaction n'a pas été abordée; toutefois, on peut signaler que le résultat de l'oxydation chromique de l'organoboranne est indépendant de l'acidité du milieu puisqu'on obtient la chromanone-4 **10** aussi bien avec le mélange oxydant proposé par Brown [9] ($Na_2Cr_2O_7$, H_2O, H_2SO_4) que celui de Cornforth [14] que nous avons également utilisé (CrO_3, H_2O, Pyridine) avec le même résultat. La réaction peut se dérouler avec la formation de l'ester de Cr^{IV} **12** à partir de l'organoboranne **11**, suivie de la rupture de la liaison C—O en position 3, comme cela a été précédemment envisagé [15]. Les intermédiaires réactionnels ainsi formés se stabilisent alors sur le sommet 4 benzylique en formant le dérivé **13** conduisant à la chromanone-4 **10** (schéma III).

Schéma III

R'
O
B
O
O
(−)
Cr
O
OH
11

R'
O
3
O
O—Cr—O—B
OH
12

R'
O
4
O
O—Cr—O—B
OH
13

→ 10

R' = H, OCH_3.

Les résultats acquis à ce jour présentent un double intérêt :

1. ils permettent la conversion de coumarines et d'hydroxy-4 coumarines d'un accès particulièrement aisé en chromanones-4, autorisant diverses applications dans la synthèse d'hétérocycles oxygénés naturels;

2. ils constituent un nouveau type de réarrangement d'organoborannes hétérocycliques, nécessitant de nouvelles investigations en vue d'en connaître le mécanisme réactionnel.

(*) Remise le 7 juillet 1980.

[1] B. S. Kirkiacharian et H. Chidiac, *Comptes rendus*, 276, série C, 1973, p. 795 et 280, série C, 1975, p. 775.

[2] B. S. Kirkiacharian, G. H. Elia et G. Mahuzier, *Comptes rendus*, 279, série C, 1974, p. 151.

[3] B. S. Kirkiacharian, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 999.

[4] B. S. Kirkiacharian, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1975, p. 162.

[5] B. S. Kirkiacharian, P. Reynaud et F. W. Wherli, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 907.

[6] G. Zweifel et H. C. Brown, *Organic Reactions*, 13, 1963, p. 1.

[7] B. S. Kirkiacharian et D. Raulais, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 464 et *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1970, p. 1139.

[8] W. C. STILL et D. J. GOLDSMITH, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 2281.
[9] H. C. BROWN et C. P. GARG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2951.
[10] W. H. PARHAM et H. HUESTIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 247.
[11] J. N. CHATTERJEA, B. K. BANERJEE et K. ACHARI, *J. Indian Chem. Soc.*, 46, 1969, p. 867.
[12] P. PFEIFFER et E. ENDERS, *Berichte*, 84, 1951, p. 247.
[13] W. H. PERKIN, J. N. RAY et R. ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, 129, 1926, p. 946.
[14] R. H. CORNFORTH, J. W. CORNFORTH et G. POPJÁK, *Tetrahedron*, 18, 1962, p. 1351.
[15] P. T. LANDSBURY et E. J. NIENHOUSE, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1966, p. 273.

Laboratoire de Pharmacie chimique, U.E.R. de Chimie thérapeutique,
Faculté de Pharmacie, 92290 *Châtenay-Malabry.*

CHIMIE ORGANIQUE : STRUCTURE ET RÉACTIVITÉ. — *Réarrangement thermique de réactifs de Grignard issus d'alcools α-acétyléniques ω-halogénés.* Note (*) de **Jean-Georges Duboudin**, **Bernard Jousseaume** et **Martine Pinet-Vallier**, transmise par Raymond Calas.

Les réactions thermiques intramoléculaires de réactifs de Grignard issus d'alcools α-acétyléniques ω-halogénés sont étudiées. Elles conduisent à des produits de cyclisations endo et/ou exocycliques.

Thermal intramolecular reactions of the Grignard reagents derived from ω-halogenated α-acetylenic alcohols are studied. They give endo and/or exocyclic cyclisations.

Nous avons précédemment montré qu'une catalyse par les halogénures cuivreux permet l'addition des réactifs de Grignard aux alcools α-acétyléniques [1]. La régiosélectivité et la stéréosélectivité de cette réaction sont étroitement liées à la présence de la fonction en α de la triple liaison, en particulier l'attaque de l'organomagnésien intervient généralement sur le carbone acétylénique lié au carbone fonctionnalisé. Nous nous sommes proposé d'étudier la cyclisation d'organomagnésiens de structure

$$XMg(CH_2)_n-C\equiv C-CH_2OMgX \qquad (n=3,\ 4,\ 5),$$

d'une part pour obtenir des composés organomagnésiens fonctionnels susceptibles de présenter un grand intérêt en synthèse organique et, d'autre part, pour étudier l'influence de la fonction alcool sur le processus de cyclisation des organomagnésiens ω-acétyléniques. D'après les règles de Baldwin [2], le processus d'addition intramoléculaire d'un organomagnésien sur une triple liaison dépend du nombre n d'atomes situés entre le métal et le carbone acétylénique. Pour ce type de réaction, les cycles à trois ou quatre chaînons ne peuvent être obtenus que suivant un processus de cyclisation endocyclique, ceux à cinq, six ou sept chaînons sont accessibles par des processus de cyclisation endocycliques ou exocycliques; dans tous les exemples où une compétition est possible, la cyclisation conduit toujours à la formation du plus petit cycle possible [3].

En plus des produits cycliques, nous avons constaté la formation de produits linéaires I_n et II_n. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau. Nous avons montré par deutériolyse du milieu réactionnel que la formation des produits linéaires I_n et II_n est liée à une décomposition soit de l'organomagnésien, soit d'un intermédiaire organocuivreux. En effet, nous n'avons pas observé de produit linéaire incorporant du deutérium au niveau du carbone alors que cette incorporation dans le cas des produits cycliques intervient au niveau du carbone vinylique (taux de deutériation supérieur à 95 %).

TABLEAU

Produits de réarrangement thermique des réactifs de Grignard issus d'alcools α-acétyléniques ω-halogénés

$ClMg(CH_2)_nC{\equiv}CCH_2OMgCl$	Alcools α-acétyléniques (I_n)	Enynols (II_n)	Produits issus d'un mode de cyclisation exocyclique (III_n)	Produits issus d'un mode de cyclisation endocyclique (IV_n)	Rendement global (%)
$n=3$	$CH_3(CH_2)_2C{\equiv}CCH_2OH$ 55 %	$CH_2{=}CHCH_2C{\equiv}CCH_2OH$ 15 %		30 %	44
$n=4$	$CH_3(CH_2)_3C{\equiv}CCH_2OH$ 20 %	$CH_2{=}CH(CH_2)_2C{\equiv}CCH_2OH$ 10 %	70 %		50
$n=5$	$CH_3(CH_2)_4C{\equiv}CCH_2OH$ 50 %	$CH_2{=}CH(CH_2)_3C{\equiv}CCH_2OH$ 7 %	29 %	14 %	20

Pour $n=3$, on observe exclusivement une cyclisation suivant un processus endocyclique [cyclisation qui n'intervient pas dans le cas de l'organomagnésien non fonctionnel $C_6H_5-C\equiv C(CH_2)_3MgCl$]. Les trois composés obtenus n'ont pu être séparés par CPV préparative. Leur identification et la détermination de leurs pourcentages respectifs ont été réalisés par RMN ^1H à partir d'échantillons purs de référence. (II_3 a été préparé par action du chlorure d'allyle sur l'alcool propargylique dimétallé et IV_3 par réaction de ce dernier et du bromure d'allyl magnésium [4]).

Lorsque $n=4$, la cyclisation intervient suivant le processus exocyclique en donnant IV_4 [RMN ^1H, CCl_4 : $\delta=1{,}4\text{-}1{,}8$ (m, 4 H, CH_2); 2,05-2,45 (m, 4 H, CH_2); 3,45 (s, 1 H, OH); 4,00 (d, 2 H, CH_2OH); 5,4 (m, 1 H, $=C\langle^{H}$)] isolé par CPV préparative (colonne Apiezon L 15 %).

Dans le cas où $n=5$, il y a compétition entre les deux modes de cyclisation et obtention d'un mélange de composés linéaires et cycliques qui n'ont pu être séparés. La RMN ^1H à 90 MHz permet d'identifier III_5 [$\delta=4{,}08$ (d, 2 H, CH_2OH); 5,30 (t, 1 H, $=C\langle^{H}$)] ainsi que IV_5 [$\delta=3{,}93$ (s, 2 H, CH_2OH); 5,20 (t, 1 H, $=C\langle^{H}$)]. Ce dernier exemple fait apparaître à nouveau l'influence de la fonction en α de la triple liaison dans la formation du cycle à sept chaînons. En effet, le chlorure de nonyne-7 magnésium-2 se cyclise en donnant uniquement le dérivé à six chaînons [3].

En résumé, ce travail montre que les réactifs de Grignard issus d'alcools α-acétyléniques ω-halogénés peuvent se réarranger thermiquement par cyclisation en présence d'iodure cuivreux en donnant de nouvelles entités organométalliques. La formation de produits secondaires limite cependant l'utilisation de ces intermédiaires en synthèse organique.

Partie expérimentale. — Les dérivés halogénés ont été préparés suivant la méthode de Conia [5] et les réactifs de Grignard correspondants suivant une méthode récemment proposée par Normant [6] :

$$Cl(CH_2)_nBr + NaC\equiv CCH_2OTHP \xrightarrow[-80^\circ C]{NH_3} Cl(CH_2)_nC\equiv CCH_2OTHP$$

$$\xrightarrow[EtOH,\ 55^\circ C]{TsOH/C_5H_5N} Cl(CH_2)_nC\equiv CCH_2OH,$$

$$Cl(CH_2)_nC\equiv CCH_2OH \xrightarrow[THF,\ -20^\circ C]{iPrMgCl} Cl(CH_2)_nC\equiv CCH_2OMgCl$$

$$\xrightarrow[reflux\ THF]{Mg} ClMg(CH_2)_nC\equiv CCH_2OMgCl.$$

La réaction de cyclisation est obtenue en additionnant à la solution magnésienne une quantité catalytique d'iodure cuivreux (10 %) et en chauffant durant 12 h le mélange au reflux du solvant (en l'absence de CuI, aucune cyclisation n'intervient).

(*) Remise le 30 juin 1980.

[1] B. JOUSSEAUME et J. G. DUBOUDIN, *J. Organometal. Chem.*, 91, 1975, p. C1; J. G. DUBOUDIN et B. JOUSSEAUME, *Ibid.*, 168, 1978, p. 1.

[2] J. E. BALDWIN, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1976, p. 734.

[3] E. A. HILL, *J. Organometal. Chem.*, 91, 1975, p. 123.

[4] J. G. DUBOUDIN et B. JOUSSEAUME, *Synthetic Communications*, 9, 1979, p. 53.

[5] J. M. CONIA, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 1449.

[6] G. CAHIEZ, A. ALEXAKIS et J. F. NORMANT, *Tetrahedron Letters*, 1978, p. 3013.

Laboratoire de Chimie organique, Université de Bordeaux-I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence.

CHIMIE ORGANIQUE : STRUCTURE ET RÉACTIVITÉ. — *Synthèse et propriétés de nouveaux spirophosphorannes. Condensation des spirophosphorannes à liaison P—H sur l'azodicarboxylate d'éthyle.* Note (*) de **Henri Fauduet** et **Ramon Burgada**, présentée par Henri Normant.

La condensation des spirophosphorannes à liaison P—H avec le diéthyl azodicarboxylate conduit à de nouveaux composés comportant une liaison P—N très labile, qui sont des intermédiaires instables utilisables en synthèse.

The condensation of spirophosphoranes containing P—H bond with diethyl azodicarboxylate leads to new compounds containing a very labile P—N bond which are useful unstable intermediates in other synthesis.

Dans un précédent travail [1] nous avons décrit la synthèse de spirophosphorannes résultant de l'addition de composés cycliques du phosphore tricoordiné sur l'azodicarboxylate d'éthyle (DADE).

X=O, NMe, Z=O, NMe_2.

L'hétérocycle insaturé formé constitue un excellent groupe partant; par exemple il peut être remplacé à température ordinaire par un nouveau cycle saturé par simple addition de glycols, d'amino alcools [1] ou de pyrocatéchol [2] ex :

$$\mathbf{1} + HOCH_2CH_2NHMe \longrightarrow \mathbf{2} + HN(CO_2Et)-NH(CO_2Et)$$

Le caractère oxydant du DADE peut également être exploité dans sa réaction avec les hydrospirophosphorannes. En effet, il a été montré dans notre laboratoire que les spirophosphorannes à liaison P—H s'additionnaient sur les liaisons multiples telles que

C=O ([3]-[4]), >C=N— [5],

>C=C< ([6]-[7]) et —C≡C— [8],

pour donner des spirophosphorannes fonctionnels comportant une liaison phosphore-carbone extracyclique.

Selon ce même principe, nous avons condensé quelques spirophosphorannes à liaison P—H sur le DADE (tableau). Les composés résultants sont très réactifs et du fait de leur instabilité ne peuvent être isolés. Par contre, il est possible de les piéger par un alcool.

$$\text{spiro-P–H} + EtO_2C-N{=}N-CO_2Et \longrightarrow \text{spiro-P–N}(CO_2Et)-NHCO_2Et \xrightarrow{ROH} \text{spiro-P–OR} + HNCO_2Et-HNCO_2Et$$

Y=O ou N—Me.

Nous obtenons alors le dérivé alcoylé correspondant plus stable. Toutes ces réactions se réalisent entre 0 et 20° dans CH_2Cl_2 comme solvant.

Les spirophosphorannes à liaison P—H de départ **3**, **4**, **5** et **6** sont à température ordinaire en équilibre avec leur forme tautomère tricoordinée qui est la forme réactive (les spirophosphorannes existant uniquement sous forme pentacoordinée ne réagissent pas). Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus dans les réactions d'addition sur d'autres systèmes insaturés ([3]-[7]).

Ceci nous autorise à formuler un mécanisme identique avec un intermédiaire ionique.

COOEt
N-N-COOEt
O + P
O O OH

Phosphoranne de départ	Réactifs DADE: Produit obtenu	^{31}P ppm	Rdt %	Réactifs DADE + ROH: Produit obtenu	^{31}P ppm	Rdt %
3	7 (HNCO$_2$Et / NCO$_2$Et)	-28	100	11 [a] (OMe)	-27	90
4	8 (HNCO$_2$Et / NCO$_2$Et)	-28	100	(bis-spirophosphoranne, P-O-CH$_2$CH$_2$-O-P)	-28[c]	100
5 (N-Me, H)	9 (HNCO$_2$Et / NCO$_2$Et; N-Me)	-48,5	100	(N-Me, OMe)	47	87
6 (N-Me, N-Me, H)	10 [b] (HNCO$_2$Et / NCO$_2$Et; N-Me, N-Me)	-53,7	71	-	-	-

(*a*) R—OH = MeOH; (*b*) R—OH = $(CH_2OH)_2$.

Les rendements indiqués dans le tableau sont des rendements sur produit non distillé, par exemple **11** est obtenu avec 90 % de rendement brut et seulement 61 % après distillation.

EXEMPLE DE PRÉPARATION. — Méthoxy-5 tétraoxa-1.4.6.9 phospha (V)-5 spiro (4.4) nonane **11**.

Additionner vers 5°, 4,35 g (0,025 mole) de DADE dans une solution contenant 3,02 g (0,025 mole) de tétraoxa-1.4.6.9 phospha (V)-5 spiro (4.4) nonane dans 10 ml de chlorure de méthylène. Agiter ensuite 15 mn à température ambiante puis ajouter 0,8 g (0,025 mole) de méthanol. Poursuivre l'agitation une nuit à température ambiante. Filtrer l'hydrazine et extraire le filtrat à l'éther de pétrole. Évaporer la solution au Büchi et distiller le résidu sous pression réduite.

$m=2{,}3$ g, Rdt = 61 %, $\acute{E}_{0,01}=75\text{-}76°$, $n_D^{20}=1{,}459\,1$.

Littérature [6] : Rdt = 42 %, $\acute{E}_{0,01}=90\text{-}98°$, $\delta^{31}P=-27$ PPM (CH_2Cl_2) ^1H (C_6D_6) 3,38 (MeO, *d*, J = 13,0 Hz) 3,32-3,44-3,45 (O⁄‾\O, 3 s).

(*) Remise le 7 juillet 1980.

[1] H. GONÇALVES, J. R. DORMOY, H. FAUDUET, Y. CHAPLEUR, R. BURGADA et B. CASTRO, *Phosphorus and Sulfur*, 8, 1980, p. 147.

[2] J. NAVECH, R. KRAEMER et J. P. MAJORAL, *Tetrahedron Letters*, 21, 1980, p. 1449.

[3] R. BURGADA et H. GERMA, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 270.

[4] H. GERMA, M. WILLSON et R. BURGADA, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1426.

[5] C. LAURENÇO, D. BERNARD et R. BURGADA, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1301.

[6] C. LAURENÇO et R. BURGADA, *Tetrah.*, 32, 1976, p. 2089.

[7] C. LAURENÇO et R. BURGADA, *Tetrah.*, 32, 1976, p. 2253.

[8] R. BURGADA, *Comptes rendus*, 282, série C, 1976, p. 849.

Université Pierre-et-Marie-Curie, Laboratoire des Organo-Éléments, E.R.A. n° 825, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05.

CHIMIE PHYSIQUE ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE. — *Incidence du rôle de la chaîne aliphatique, dans la transmission des effets électroniques, sur l'intensité de l'absorption dans l'ultraviolet des n-phénylalcoylamines.* Note (*) de **Bernard Vidal** et **Guy Bastaert**, présentée par Paul Laffitte.

Les spectres ultraviolets des *n*-phénylalcoylamines, pris dans divers solvants, montrent que la chaîne aliphatique située entre le chromophore et l'auxochrome interagit fortement avec l'auxochrome dans la transmission des effets électroniques de celui-ci. Bien qu'il puisse exercer son influence à une distance d'autant plus grande qu'il est rendu plus électroattracteur par le milieu, cette influence subit une loi de décroissance d'autant plus rapide qu'il est précisément plus électroattracteur.

Secondary transitions of n-phenylakylamines in various solvents show that the inductive effect of an aliphatic chain between the phenyl group and the nitrogen atom is not constant for a given length. It depends on the solvation state of the nitrogen atom.

Le système aliphatique qui relie deux groupements fonctionnels, entre lesquels est susceptible de s'exercer une interaction à longue distance, joue un rôle déterminant, tant en ce qui concerne la conformation qu'en ce qui concerne la transmission des effets électroniques entre les deux fonctions. Le facteur conformationnel joue surtout un rôle dans les interactions à travers l'espace, et son incidence sur les spectres d'absorption dans l'ultraviolet a été étudié dans certains cas (par exemple [1] à [4]). Le second facteur peut intervenir soit en favorisant des couplages orbitalaires lointains ([5], [6]), un caractère conformationnel lui est alors associé, soit en transmettant les effets électroattracteurs ou électrodonneurs de l'auxochrome au chromophore. Si le facteur conformationnel peut être évalué au moyen de données en partie géométriques, il est plus difficile de déterminer quantitativement l'influence spectroscopique du dernier point que nous avons mentionné, bien qu'il puisse au premier abord apparaître comme d'un accès plus aisé. Nous présentons ici une approche du problème fondée sur l'incidence spectroscopique de la transmission, dans le cas des *n*-phénylalçoylamines, des effets électroniques de l'azote au niveau du chromophore, pour des chaînes de longueurs variables, lors de la protonation, ou simplement de la modification de solvatation.

L'influence inductive d'une chaîne aliphatique suit une loi hyperbolique ([7], [8]) en fonction du nombre n de chaînons : $\sigma = 0{,}068\,6\, n/(0{,}5 + n)$. Nous compterons comme positif un effet donneur d'électrons. La courbe relative à ε_{00} (intensité de la bande 00 de la transition secondaire du chromophore aromatique) en fonction des effets électroniques de la chaîne et de l'auxochrome doit passer par un minimum. Ce minimum intervient lorsque s'annulent, du fait du caractère électroattracteur de l'auxochrome, les effets du système aliphatique, et notamment du méthylène α, sur le chromophore et que la symétrie hexagonale du système π tend à se restaurer rendant la transition interdite [9]. La valeur de ε_{00} augmentera d'autant plus à partir de ce minimum que la distribution hexagonale sera modifiée, c'est-à-dire que le substituant induira soit un effet donneur croissant, soit un effet attracteur croissant. Ce phénomène doit conduire à une courbe $\varepsilon_{00} = f(\sigma)$ possédant deux branches, pour un auxochrome donné. On peut supposer comme hypothèse de travail, si l'on excepte dans un premier temps la région proche du minimum, que les branches de la courbe peuvent être approchées par des droites $\varepsilon_{00} = k\sigma + C$. On fera aussi l'hypothèse que l'effet inductif d'une chaîne en $-(CH_2)_n-$ est assimilable à celui de $-(CH_2)_{n-1}CH_3$.

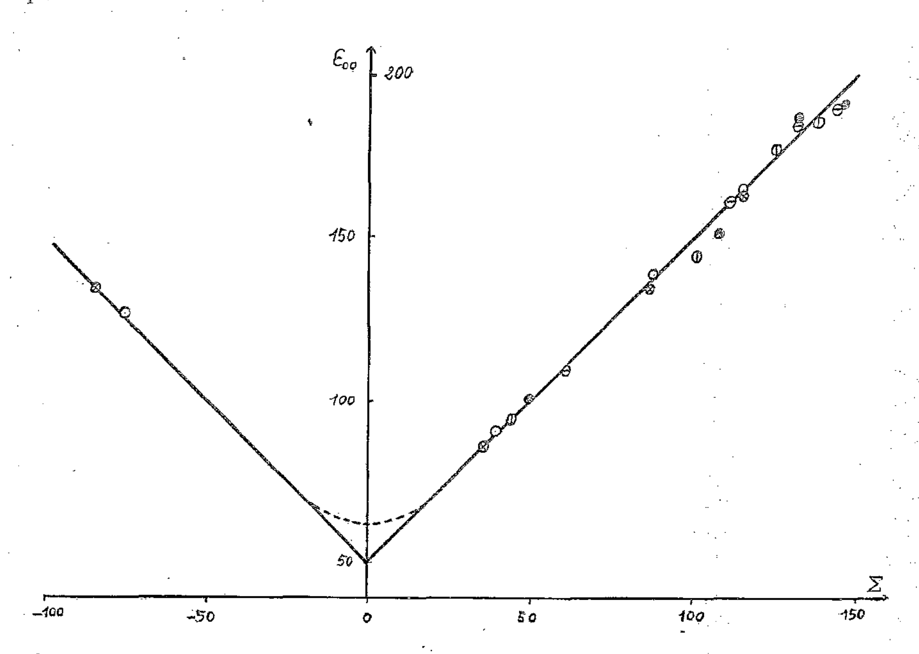
Pour déterminer la position du minimum, il faut considérer que le point relatif à l'ion benzylammonium dans la série des espèces protonées doit se trouver seul sur l'une des deux branches; $-NH_3^+$ est très électroattracteur, il annule l'influence du CH_2 α au niveau du benzène et exerce une forte perturbation attractrice sur le noyau. Il faut donc que par le point relatif à cet ion ($\varepsilon_{00} = 135$ en milieu méthanol + acide, 128 en milieu eau + acide, pour $\sigma = f(1)$) passe une droite de même pente en valeur absolue que celle déterminée pour les autres points de la série, mais changée de signe. De petites interactions ont en effet des incidences spectroscopiques analogues qu'elles induisent des effets électroniques donneurs ou des effets attracteurs, dans la mesure où elles écartent de la même quantité en valeur absolue la distribution de charges de la symétrie hexagonale. Les deux droites se coupent pour une valeur $\varepsilon_{00} = 50\text{-}55$ qui correspond donc au minimum théorique $\varepsilon_{00} = f(\sigma)$. La valeur de ce minimum est celle de l'intensité sous-jacente à la bande 00 due au recouvrement avec les autres bandes de la transition.

On constate d'abord que l'hypothèse de travail concernant la linéarité est bien vérifiée dans le cadre de notre précision. Elle n'est cependant pas vérifiée à proximité du minimum. Si l'on considère une molécule comme l'acide phénylacétique pour laquelle la bande 00 a pratiquement disparu, et que l'on corrige de l'absorption résiduelle de cette bande, le fond sous-jacent a un ε de 63 pour une valeur sans correction de 72 (acide phénylacétique dans eau + acide). Selon les molécules il varie de 58 à 65. Nous avons donc « arrondi » le minimum.

La pente des droites varie d'une série à l'autre, c'est-à-dire pour chacun des milieux étudiés, car ceux-ci imposent une solvatation différente à la fonction amine, et créent donc un auxochrome de caractère électroattracteur différent à chaque fois. Ces pentes augmentent quand le milieu accroît le caractère électroattracteur de l'auxochrome en mobilisant de plus en plus le doublet libre de l'azote : environ 5 500 dans le cyclohexane, 6 200-6 300 dans méthanol ou eau, 12 500-13 000 pour NH_3^+. Chaque droite étant définie par un petit nombre de points il est intéressant de regrouper toutes les données expérimentales sur un même schéma. Pour cela on fixe l'origine des σ au minimum de la courbe, c'est-à-dire en un point qui correspond à une annulation de tous les effets électroniques sur le chromophore. La valeur de l'abscisse n'indique donc plus l'effet inductif de la chaîne aliphatique, mais cet effet inductif donneur moins l'effet attracteur de l'auxochrome : c'est l'effet électronique de l'ensemble du substituant. Au lieu de porter $\varepsilon_{00} = f(\sigma)$ on portera $\varepsilon_{00} = f(\Sigma)$ où $\Sigma = k\,\sigma$ pour éviter les changements de pente avec le chromophore. On constate en examinant la figure que la reproductibilité des données est satisfaisante pour une loi linéaire dans le domaine étudié.

Le fait que les pentes k des droites augmentent avec le caractère électroattracteur de l'auxochrome, signifie que la diminution d'efficacité de celui-ci, lorsqu'il s'éloigne du chromophore (c'est-à-dire quand le nombre de chaînons intercalés croît), est d'autant plus rapide qu'il est électroattracteur. La fonction ammonium qui exerce une influence à plus grande distance que les autres voit son influence subir une loi de décroissance plus rapide que dans le cas des auxochromes moins attracteurs que lui. En d'autres termes un chaînon, pour une position donnée dans une chaîne de longueur donnée, modifie pour sa part avec d'autant plus d'amplitude la symétrie du nuage π que l'auxochrome en bout de chaîne est plus électroattracteur. Si l'on préfère : un chaînon supprimera une fraction d'autant plus grande du pouvoir électroattracteur que ce pouvoir est élevé. Le transfert des interactions le long de la chaîne est donc fortement dépendant de la nature de l'auxochrome. On peut ainsi déterminer que, en passant des phénylalcoylamines dans

le cyclohexane aux phénylalcoylammoniums (eau + acide), un chaînon donné est devenu 2,3 fois plus efficace pour éliminer la perturbation de l'auxochrome puisque la pente passe de 5 500 à 12 500.



Évolution de ε_{00} en fonction de Σ. Le point le plus à gauche de chaque série correspond à une chaîne de un carbone; le plus à droite à une chaîne de quatre carbones. Les valeurs relatives aux espèces en milieu acide ou basique correspondent aux paliers des courbes $\varepsilon_{00} = f(\text{pH})$ obtenus aux pH extrêmes : au-dessus de 11,5 pour des fonctions non protonées et en dessous de 6 pour des fonctions totalement protonées. ⊗, méthanol plus acide (ε_{00} = 135, 86, 135, 163); ○, eau plus acide (ε_{00} = 128, 91, 139, 165); ⦶, méthanol (ε_{00} = 95, 145, 178, 186); ●, eau plus NaOH (ε_{00} = 101, 153, 188, 192); ⊖, cyclohexane (ε_{00} = 110, 162, 185, 190).

Dans ce qui précède nous ne nous sommes pas préoccupés de la variation éventuelle d'hyperconjugaison avec le changement d'auxochrome, avec l'allongement de la chaîne et la variation de son effet inductif. Le fait que tous les phénomènes paraissent s'interpréter en termes d'effets inductifs (positifs ou négatifs) ne veut pas dire que l'intervention de l'effet hyperconjugatif soit négligeable. On sait au contraire qu'il est spectroscopiquement prépondérant ([9], [10]). En fait les variations d'hyperconjugaison sont fonction des variations des effets électroniques de la chaîne. L'efficacité de l'hyperconjugaison du méthylène α sera d'autant plus élevée que l'effet donneur du reste de la chaîne sera grand. Les modifications spectroscopiques observées sont donc bien dues aux variations de Σ, même si celles-ci ne sont efficaces que parce qu'elles modifient l'état d'hyperconjugaison.

(*) Remise le 19 mai 1980, acceptée après révision le 15 septembre 1980.

[1] B. Vidal, P. Decock et P. Goudmand, *Spectrochim. Acta*, 30 A, 1974, p. 317 (et réf. citées).
[2] P. Decock, B. Vidal et P. Goudmand, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 2889.
[3] P. Decock et B. Vidal, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1974, p. 2723.

[4] P. PASMAN, J. W. VERHOEVEN et Th. J. DE BOER, *Tet. Letters*, 1977, p. 207 (et réf. citées).

[5] A. W. J. D. DEKKERS, J. W. VERHOEVEN et W. N. SPECKAM, *Tetrahedron*, 29, 1973, p. 1691 (et réf. citées).

[6] P. PASMAN, J. W. VERHOEVEN et Th. J. DE BOER, *Tetrahedron*, 32, 1976, p. 2827 (et réf. citées).

[7] L. S. LEVITT, *Z. Naturforsch.*, 34 *b*, 1979, p. 81 (et réf. citées).

[8] H. F. WIDING et L. S. LEVITT, *Z. Naturforsch.*, 34 *b*, 1979, p. 321.

[9] G. BASTAERT, B. VIDAL et J. BROCARD, *Spectrochim. Acta*, 35 A, 1979, p. 1043.

[10] H. H. JAFFE et M. ORCHIN, *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*, J. Wiley, New York, 1964, p. 252.

Laboratoire de Physicochimie, U.E.R. de Chimie C2,
Université des Sciences et Techniques de Lille,
59655 Villeneuve d'Ascq Cedex.

CATALYSE. — *Influence de l'addition de l'ion potassium sur les propriétés catalytiques de solides Ni/SiO₂.* Note (*) de **Hélène Praliaud, Jean-Alain Dalmon, Guy Martin, Michel Primet** et **Boris Imelik**, présentée par Fernand Gallais.

Du potassium sous forme de nitrate est ajouté à un solide Ni $(OH)_2$ $/SiO_2$. Après réduction la présence de K modifie la taille des grains de nickel, les vibrations infrarouges du monoxyde de carbone adsorbé, diminue les vitesses de craquage de l'éthane et du propane et, dans une plus faible mesure, la vitesse d'hydrogénation du benzène. La sélectivité en éthane augmente par rapport à celle du méthane aussi bien lors de la réaction $CO + H_2$ que lors de l'hydrogénolyse du propane.

Potassium nitrate was added to a Ni $(OH)_2/SiO_2$ solid. It was shown that after reduction the addition of potassium led to an increase of the metallic particle size and introduced drastic changes in the infrared spectrum of CO chemisorbed on nickel. The catalytic properties were also modified. Introduction of potassium decreased strongly the ethane and propane hydrogenolysis rates and in a lesser extent the benzene hydrogenation rate. In the propane hydrogenolysis and in the $CO + H_2$ reaction as well, the selectivity for the formation of ethane increased. In addition to cyclohexane, the benzene hydrogenation led to small amounts of cyclohexene. The decrease of the metallic area is not sufficient to explain the changes in activity and selectivity. One explanation may be that the potassium induces a particular crystalline orientation associated with a strong electronic interaction with the nickel atoms.

L'addition de promoteurs alcalins modifie les propriétés catalytiques des métaux. En particulier l'adjonction de potasse (ou de potassium) à des catalyseurs à base de fer ou de ruthénium augmente la vitesse de synthèse de l'ammoniac ([1], [2]), accroît la vitesse et la sélectivité vers les hydrocarbures lourds des réactions de synthèses Fischer-Tropsch ([3], [4]) et diminue la vitesse d'hydrogénolyse de l'éthane [5]. La rupture des liaisons C-H de l'éthylène est également défavorisée par l'adjonction de potassium à des catalyseurs à base de nickel [6]. Par contre Huang et Richardson ([7], [8]) ont montré que l'addition de soude à des solides Ni/SiO_2-Al_2O_3 modifiait assez peu leurs propriétés catalytiques.

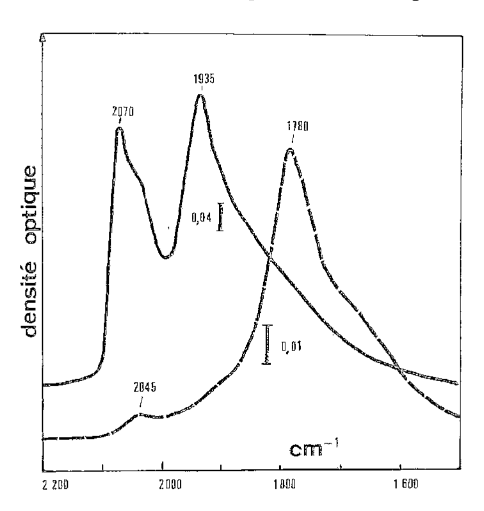
Dans cette Note nous étudierons l'influence d'ajout potassium sur les propriétés catalytiques (hydrogénolyse de l'éthane, hydrogénolyse du propane, hydrogénation du benzène, réaction $CO + H_2$) de catalyseurs Ni/SiO_2. Les caractéristiques physico-chimiques des solides (morphologie déterminée par magnétisme, adsorption de monoxyde de carbone suivie par spectroscopie infrarouge) seront déterminées de façon à tenter d'établir des corrélations avec les modifications d'activité.

Le précurseur Ni $(OH)_2/SiO_2$ est préparé en imprégnant une silice (« Aerosil » 230 m^2/g) par une solution de nitrate de nickel hexammine [9]. La quantité de Ni^{2+} fixée est de 24,8 p. cent. Le solide est ensuite mis en suspension dans une solution de nitrate de potassium. Le mélange est agité à température ambiante, séché à l'agitateur rotatif puis à l'étuve (110°C). Dans cette Note nous étudions le domaine de concentrations compris entre 2,2 et 2,7 p. cent K en poids (rapports atomiques entre 1 K/7 Ni et 1 K/5, 8 Ni). Les solides Ni $(OH)_2/SiO_2$ et Ni $(OH)_2$-KNO_3/SiO_2 sont réduits *in situ* (porte échantillon pour mesures magnétiques ou réacteur catalytique ou cellule infrarouge) sous courant d'hydrogène (4 l/h) à 650°C pendant 15 h. Dans ces conditions les degrés de réduction calculés par mesure de l'aimantation à saturation [9] sont voisins de l'unité. Pour les études de chimisorption les solides sont ensuite traités sous vide à 400°C pendant 3 h. Les vitesses des réactions sont mesurées dans un réacteur dynamique différentiel avec des taux de transformation inférieurs à 1 p. cent; les effluents gazeux sont analysés par chromatographie.

Les diamètres moyens des grains de nickel calculés par magnétisme [9] sont reportés dans le tableau. La présence de potassium entraîne un accroissement très net du diamètre de surface D_S.

La présence de potassium diminue fortement la vitesse de l'hydrogénolyse de l'éthane (dans un rapport 50) (tableau).

Dans le cas de la réaction $CO + H_2$ on obtient avec Ni/SiO_2 essentiellement du méthane et quelques pour cent d'éthane. La présence de potassium diminue la vitesse de formation du méthane par un facteur 20 alors que la vitesse de formation de l'éthane n'est diminuée que d'un facteur 3. La sélectivité en éthane passe de 3 à 16 p. cent.



Spectres infrarouges de CO adsorbé à température ambiante sur les solides Ni/SiO_2 (trait continu) et $Ni\text{-}K\text{-}SiO_2$ (trait pointillé).

L'hydrogénolyse du propane donne du méthane et de l'éthane selon les réactions

(1) $$C_3H_8 + H_2 \rightarrow CH_4 + C_2H_6,$$

(2) $$C_3H_8 + 2\ H_2 \rightarrow 3\ CH_4.$$

La vitesse de la réaction (1) est divisée par environ 70 et celle de la réaction (2) par 140 en présence de potassium. La sélectivité en éthane passe de 70 à 80 p. cent. Cette variation de sélectivité a été vérifiée pour une même vitesse de formation de C_2H_6 en travaillant à des températures différentes (200°C pour Ni/SiO_2 et 273°C pour $Ni\text{-}K/SiO_2$).

La vitesse d'hydrogénation du benzène en cyclohexane ne diminue que dans le rapport 3,6. En fonction de la température la vitesse de formation du cyclohexane passe par un maximum (à 210°C). En outre, pendant la décroissance du cyclohexane, il y a formation d'environ 1 p. cent de cyclohexène. Ce comportement est à rapprocher de celui des solides Ni/SiO_2 réduits à 1 000°C [10]. Cependant la formation de CH_4 observée avec ces catalyseurs [10] n'est pas constatée pour $Ni\text{-}K/SiO_2$.

Le spectre infrarouge du monoxyde de carbone irréversiblement adsorbé à 25°C sur un solide $Ni\text{-}K/SiO_2$ est représenté sur la figure « ci-jointe ». A titre de comparaison, on a également reporté le spectre de CO adsorbé sur un échantillon Ni/SiO_2 ne contenant

	CONDITIONS EXPERIMENTALES	Ni/SiO_2	$K\text{-}Ni/SiO_2$
D_S (Å)		40,6	62
Hydrogénolyse de l'éthane	260°C $H_2 + He + C_2H_6$ d_t = 120 ml/mm PH_2 = 338 Torr PC_2H_6 = 5,6 Torr charges ≈ 20 mg	$v = 104 \times 10^{-8}$	$v = 2,1 \times 10^{-8}$
Réaction $CO+H_2$	300°C dt = 34 ml/mm PH_2 = 490 Torr P_{CO} = 130 Torr charges ≈ 80 mg	$v_{CH_4} = 2,3 \times 10^{-5}$ $v_{C_2H_6} = 7,1 \times 10^{-7}$	$v_{CH_4} = 1,2 \times 10^{-6}$ $v_{C_2H_6} = 2,3 \times 10^{-7}$
Hydrogénation du benzène	30 °C $H_2 + C_6H_6$ dt = 46 ml/mm PH_2 = 720 Torr PC_6H_6 = 40 Torr charges ≈ 20 mg	$v = 106 \times 10^{-8}$	$v = 29 \times 10^{-8}$
Hydrogénolyse du propane	229°C $H_2 + C_3H_8 + He$ dt = 140 ml/mm PH_2 = 250 Torr PC_3H_8 = 6,5 Torr m Ni/SiO_2 = 10 mg m $Ni\text{-}K/SiO_2$ = 80 mg	$v_1 = 40 \times 10^{-8}$ $v_2 = 18 \times 10^{-8}$	$v_1 = 0,55 \times 10^{-8}$ $v_2 = 0,13 \times 10^{-8}$

Les vitesses de réaction sont exprimées en moles /m^2 surface métallique/minute
(l'aire de la surface métallique étant calculée à partir du diamètre de surface D_S)

pas de potassium. Il a été précédemment montré [11] que les bandes ν_{CO} vers 2 060 cm^{-1} pouvaient être attribuées à des espèces linéaires Ni-CO alors que le massif centré vers 1 935 cm^{-1} avait comme origine des espèces pontantes Ni_2CO. Dans le cas du solide contenant du potassium, les bandes précédentes sont absentes du spectre infrarouge de CO adsorbé. Ce dernier présente une bande à 1 785 cm^{-1} dont la position varie beaucoup avec le taux de recouvrement; elle se retrouve à 1 695 cm^{-1} lorsque CO est désorbé à 150°C.

Ces résultats montrent que l'introduction de potassium perturbe fortement l'état de surface de la phase métallique. Le spectre vibrationnel de CO adsorbé sur des monocristaux de nickel présente dans le cas des faces (100) et (110) deux bandes ν_{CO} analogues

à celles rencontrées pour les solides Ni/SiO_2 [12]. Par contre la face (111) présente pour $\theta_{CO} < 0,5$ ([13]-[14]) une seule bande ν_{CO} dont la position varie de 1 815 à 1 912 cm^{-1} lorsque le taux de recouvrement augmente. La face Ni (111) qui est la plus dense produit donc la rétrodonation Ni → CO la plus importante.

Dans le cas des solides $Ni\text{-}K/SiO_2$, la bande à 1 785 cm^{-1} pourrait être associée à l'existence des plans (111) à la surface de la particule métallique. Cependant, dans l'état de nos travaux, nous n'avons pas de preuve directe de l'existence de tels plans cristallographiques.

En conclusion, ces premiers résultats montrent que le solide $Ni\text{-}K/SiO_2$ a un comportement très différent de celui du catalyseur de base Ni/SiO_2. L'addition de potassium diminue fortement la vitesse de craquage des hydrocarbures (éthane et propane) et dans une plus faible mesure, la vitesse d'hydrogénation du benzène (réaction réputée peu sensible à la structure). En outre la présence de potassium influence la sélectivité et en particulier elle diminue la vitesse de la méthanation. Les diminutions de vitesse peuvent être reliées au fait que le potassium recouvre une partie de la surface métallique. La décroissance de la surface active serait provoquée non seulement par l'augmentation de la taille des particules mais aussi par la diminution de la probabilité de trouver le nombre d'atomes de nickel adjacents nécessaires à l'acte catalytique. De plus la formation de cyclohexène lors de l'hydrogénation du benzène rappelle les solides $Ni\text{-}SiO_2$ réduits à 1 000°C pour lesquels l'exposition préférentielle de faces (111) a été avancée [15]. Le spectre infrarouge de CO adsorbé montre que la densité électronique des atomes superficiels de nickel est augmentée par l'introduction de potassium. On peut expliquer ce phénomène par une orientation cristalline particulière ainsi que par une forte interaction électronique entre le nickel et le potassium qui se trouve probablement sous forme K_2O. Il n'est pas exclu que les deux causes coexistent.

(*) Remise le 23 juillet 1980, acceptée le 15 septembre 1980.

[1] K. Aika, H. Hori et A. Ozaki, *J. Catalysis*, 27, 1972, p. 424.
[2] K. Urabe, K. Aika et A. Ozaki, *J. Catalysis*, 32, 1974, p. 108.
[3] R. B. Anderson, *Catalysis*, P. H. Emmett, éd., 4, Reinhold, Publ., New York, 1956.
[4] M. E. Dry, T. Shingles, L. J. Boshoff et G. J. Oosthuigen, *J. Catalysis*, 15, 1969, p. 190.
[5] A. Cimino, M. Boudart et H. Taylor, *J. Phys. Chem.*, 58, 1954, p. 796.
[6] Y. Shigehara et A. Ozaki, *J. Catalysis*, 31, 1973, p. 309.
[7] C. P. Huang et J. T. Richardson, *J. Catalysis*, 51, 1978, p. 10.
[8] C. P. Huang et J. T. Richardson, *J. Catalysis*, 52, 1978, p. 332.
[9] M. Primet, J. A. Dalmon et G. A. Martin, *J. Catalysis*, 46, 1977, p. 25.
[10] G. A. Martin et J. A. Dalmon, Communication soumise au *J. Catalysis*.
[11] J. A. Dalmon, M. Primet, G. A. Martin et B. Imelik, *Surface Science*, 50, 1975, p. 95.
[12] J. C. Bertolini et B. Tardy, *Surface Science* (à paraître).
[13] J. C. Campuzano et R. G. Greenler, *Surface Science*, 83, 1979, p. 301.
[14] J. C. Bertolini, G. Dalmai-Imelik et J. Rousseau, *Surface Science*, 68, 1977, p. 539.
[15] G. A. Martin et J. A. Dalmon, *Comptes rendus*, 286, série C, 1978, p. 127.

Institut de Recherches sur la Catalyse, C.N.R.S.,
2, avenue Albert-Einstein, 69626 Villeurbanne Cedex.

CHIMIE DU SOLIDE. — *Sur une nouvelle famille des phosphates triples d'éléments alcalins, alcalinoterreux et de terres rares.* Note (*) de **Mohamed Et-Tabirou** et **Abdelhamid Daoudi**, transmise par Paul Hagenmuller.

Une nouvelle famille de phosphates de formule $ACaLn(PO_4)_2$ (avec A=K : Ln=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Dy, Er, Tm, Yb; A=Rb : Ln=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Dy et A=Cs : Ln=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) a été isolée. Ces phosphates triples dérivent de la variété hexagonale de $LnPO_4$ par insertion d'ions alcalins dans les tunnels du réseau.

A new phosphate family of formulation $ACaLn(PO_4)_2$ (with A=K: Ln=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Dy, Er, Tm, Yb; A=Rb: Ln=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Dy et A=Cs: Ln=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) has been isolated. These compounds derive from the hexagonal variety of $LnPO_4$ by insertion of alkali cations within the lattice tunnels.

Les phosphates $LnPO_4$ (Ln=La, Ce, Nd) existent sous deux formes allotropiques, l'une de type monazite de symétrie monoclinique, l'autre métastable de symétrie hexagonale. Cette dernière est caractérisée par l'existence de larges tunnels parallèles à l'axe $\vec{c}$. Elle ne semble stable qu'en présence d'une molécule d'eau pour deux groupements PO_4^{3-} (*fig.* 1). La variété hexagonale correspondrait donc à une formulation $2\,LnPO_4$, H_2O, elle serait isotype de $2\,BiPO_4$, H_2O ([1], [2], [3]).

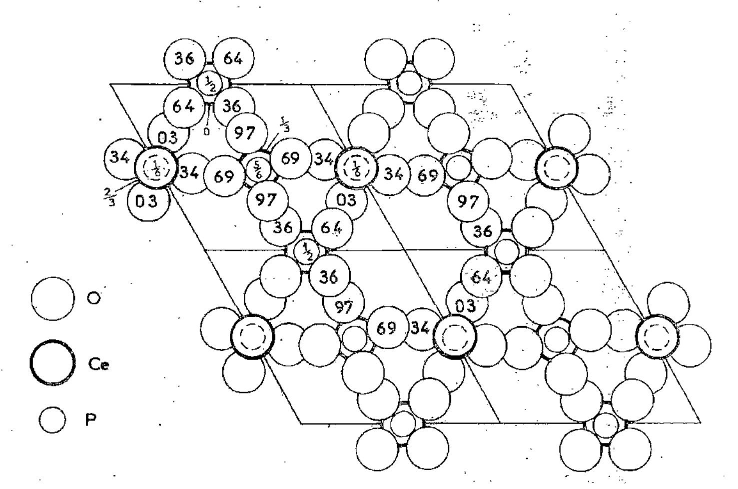


Fig. 1. — Projection de la structure $CePO_4$ hexagonale sur le plan $x\,O\,y$.

L'existence de tunnels capables d'accueillir des cations de grande taille nous a amenés à envisager l'insertion d'ions alcalins volumineux (K^+, Rb^+, Cs^+) suivant le schéma

$$Ln^{3+} \rightleftharpoons A^+ + Ca^{2+} \qquad (A=K, Rb, Cs).$$

Nous avons ainsi préparé les phases : $KCaLn(PO_4)_2$ (Ln=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Dy, Er, Tm, Yb), $RbCaLn(PO_4)_2$ (Ln=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Dy) et $CsCaLn(PO_4)_2$ (Ln=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd).

PRÉPARATION. — Les produits de départ $(NH_4)_2HPO_4$, A_2CO_3 (A = K, Rb, Cs), $CaCO_3$, Ln_2O_3 (ou CeO_2, Pr_6O_{11}, Tb_4O_7) sont mélangés et pastillés dans les proportions correspondant aux réactions

$$A_2CO_3 + Ln_2O_3 + 2\,CaCO_3 + 4(NH_4)_2HPO_4 \rightarrow 2\,ACaLn(PO_4)_2 + 8\,\overrightarrow{NH}_3 + 3\,\overrightarrow{CO}_2 + 6\,\overrightarrow{H}_2O,$$

$$A_2CO_3 + 2\,CeO_2 + 2\,CaCO_3 + 4(NH_4)_2HPO_4 \rightarrow 2\,ACaCe(PO_4)_2 + 8\,\overrightarrow{NH}_3 + 3\,\overrightarrow{CO}_2 + 6\,\overrightarrow{H}_2O + 1/\overrightarrow{2}O_2,$$

$$A_2CO_3 + 1/3\,Pr_6O_{11} + 2\,CaCO_3 + 4(NH_4)_2HPO_4 \rightarrow 2\,ACaPr(PO_4)_2 + 8\,\overrightarrow{NH}_3 + 3\,\overrightarrow{CO}_2 + 6\,\overrightarrow{H}_2O + 1/\overrightarrow{3}O_2,$$

$$A_2CO_3 + 1/2\,Tb_4O_7 + 2\,CaCO_3 + 4(NH_4)_2HPO_4 \rightarrow 2\,ACaTb(PO_4)_2 + 8\,\overrightarrow{NH}_3 + 3\,\overrightarrow{CO}_2 + 6\,\overrightarrow{H}_2O + 1/\overrightarrow{4}O_2.$$

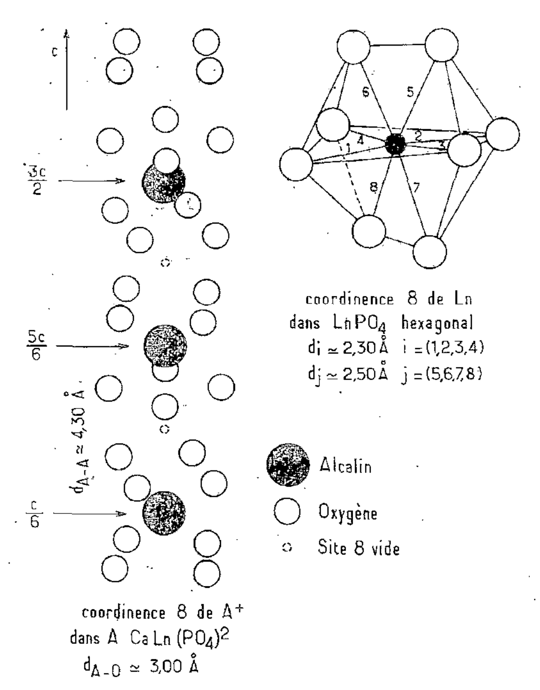


Fig. 2. — Coordinence de l'ion alcalin et de l'ion terre rare dans les phases $ACaLn(PO_4)_2$.

Celles-ci sont totales après un traitement de quelques heures à 400°C suivi de deux traitements de deux jours à 1 050°C chacun, entrecoupés d'un broyage en vue d'une meilleure homogénéisation.

ÉTUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE. — Les spectres de diffraction X de toutes ces phases $ACaLn(PO_4)_2$ ont pu être indexés par isotypie avec la variété hexagonale de $LnPO_4$. Comme pour cette dernière une seule règle d'existence est observée : (00l) : $l = 3n$.

Les paramètres a et c ainsi que le volume unitaire V de toutes les phases obtenues sont consignés aux tableaux I, II et III.

On constate que :

— pour un alcalin donné les paramètres *a* et *c* ainsi que le volume V décroissent quand la terre rare se contracte;

— pour une terre rare donnée le paramètre *a* augmente et *c* diminue lorsque la taille de l'alcalin augmente, V augmentant comme prévu.

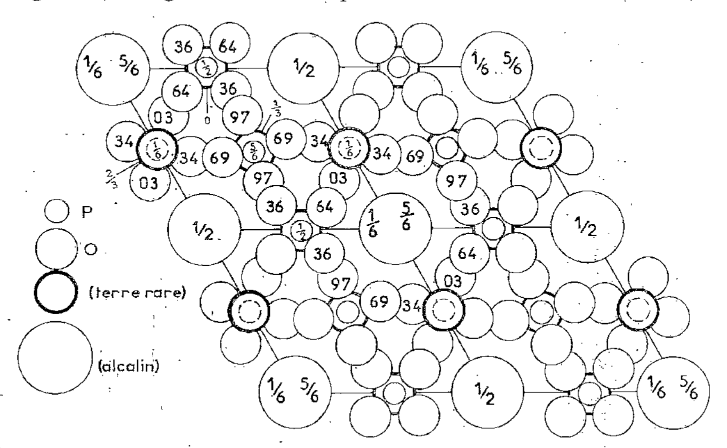


Fig. 3. — Projection de la structure $ACaLn(PO_4)_2$ (A = K, Rb, Cs; Ln = terre rare), hexagonale sur le plan *x* O *y*.

DISCUSSION DES RÉSULTATS OBTENUS. — $LnPO_4$ hexagonal peut être décrit comme un réseau covalent tridimensionnel dans lequel le phosphore occupe un site tétraédrique et la terre rare un site de coordinence 8 avec des distances Ln-O comprises entre 2,30 et 2,50 Å (*fig.* 1). Les polyèdres PO_4 et LnO_8 alternent le long de l'axe $\vec{c}$, mettant en commun une arête de manière à former des files parallèles liées entre elles par des sommets oxygénés.

Au sein des tunnels que délimitent ces files, les positions idéalisées 0,0, 1/6; 0,0, 1/2; 0,0,5/6 correspondent à des sites cationiques potentiels de coordinence 8 avec des distances moyennes cation-cation importantes, puisque voisines de 3 Å (*fig.* 2).

TABLEAU I

Paramètres a et c et volume V des phases $KCaLn(PO_4)_2$.

$KCaLn(PO_4)_2$	$a \pm 0{,}006$ (Å)	$c \pm 0{,}006$ (Å)	$V \pm 5$ (Å)^3
La	7,114	6,452	848
Ce	7,079	6,426	837
Pr	7,054	6,418	830
Nd	7,033	6,397	822
Sm	6,995	6,379	811
Eu	6,976	6,371	805
Gd	6,960	6,355	799
Tb	6,938	6,352	794
Dy	6,924	6,344	790
Ho	6,902	6,325	784
Er	6,884	6,325	778
Tm	6,872	6,318	775
Yb	6,866	6,304	772

Compte tenu des rayons ioniques respectifs des ions Ca^{2+}, Ln^{3+} et A^{+} il est raisonnable de penser que l'ion alcalin, qui est le plus volumineux, se place dans les tunnels, le calcium et la terre rare se partageant alors au sein de la matrice les sites de coordinence 8 (*fig.* 3).

TABLEAU II

Paramètres a et c et volume V des phases $RbCaLn(PO_4)_2$.

$RbCaLn(PO_4)_2$	$a \pm 0,006$ (Å)	$c \pm 0,006$ (Å)	$V \pm 5$ (Å)^3
La	7,146	6,441	855
Ce	7,119	6,417	845
Pr.	7,090	6,399	836
Nd	7,073	6,387	830
Sm	7,042	6,361	819
Eu	7,021	6,355	814
Gd	7,006	6,345	809
Tb	6,987	6,332	803
Dy	6,968	6,320	797

TABLEAU III

Paramètres a et c et volume V des phases $CsCaLn(PO_4)_2$.

$CsCaLn(PO_4)_2$	$a \pm 0,006$ (Å)	$c \pm 0,006$ (Å)	$V \pm 5$ (Å)^3
La	7,218	6,404	867
Ce	7,165	6,376	850
Pr.	7,156	6,370	847
Nd	7,138	6,360	841
Sm	7,098	6,338	829
Eu	7,081	6,327	824
Gd	7,072	6,318	821

Cette hypothèse est en bon accord avec le fait qu'aucune phase $NaCaLn(PO_4)_2$ de ce type n'a pu être préparée. Les ions Na^{+} en effet ne sont pas suffisamment volumineux pour occuper les sites cationiques des tunnels.

L'occupation d'un site cationique sur deux au sein des tunnels, conformément à la formulation $ACaLn(PO_4)_2$, implique des distances A-A égales à $2c/3$, soit 4,30 Å environ. Elle implique le doublement des paramètres *a* et *c*. Ce doublement devrait entraîner la présence de raies de surstructure, nous n'avons pu cependant les observer, même pour des phases ayant subi des recuits prolongés.

Pour confirmer nos hypothèses de distribution cationique une étude sur monocristal est indispensable.

Ce travail a été réalisé dans le cadre de l'action intégrée entre l'Université de Bordeaux-I et la Faculté des Sciences de Rabat.

(*) Remise le 7 juillet 1980.

[1] W. Parrish, *Amer. Mineralogist*, 24, 1939.
[2] R. C. L. Mooney, *Acta Cryst.*, 3, 1950, p. 337.
[3] R. C. L. Mooney-Slater, *Z. Krist.*, 117, 1962, p. 371.

Faculté des Sciences, Université Mohammed-V, avenue Ibn-Batouta, Rabat, Maroc.

CHIMIE DU SOLIDE. — *Étude cristallographique et diélectrique du système* $Sr_2AgNb_5O_{15}$-$Sr_2AgTa_5O_{15}$. Note (*) de **Jean Thoret**, présentée par Jean Wyart.

La substitution du niobium par le tantale dans le composé $Sr_2AgNb_5O_{15}$ conduit à la solution solide $Sr_2Ag(Nb_{1-x}Ta_x)_5O_{15}$, de structure « bronzes oxygénés de tungstène quadratiques ». Dans ce système, trois transitions ont été mises en évidence pour $Sr_2AgNb_5O_{15}$, celle de haute température à 570K est du type ferroélectrique-paraélectrique. La température de Curie et le rendement harmonique en optique non linéaire diminuent lorsque le taux de tantale augmente.

Substitution of niobium by tantalum in $Sr_2AgNb_5O_{15}$ leads to the solid solution $Sr_2Ag(Nb_{1-x}Ta_x)_5O_{15}$ which has the tetragonal bronze like structure. In the system, three transitions have been characterized for $Sr_2AgNb_5O_{15}$, that of high temperature at 570K is ferroelectric-paraelectric. The Curie temperature and the optical yield decrease with increasing tantalum content.

Les matériaux de structure « bronzes quadratiques de tungstène » contenant des ions alcalins, alcalino-terreux ou de plomb, ont donné lieu à de nombreux travaux ([1] à [6]). La seule étude concernant des composés de l'argent a été récemment réalisée [7]. Il nous a semblé intéressant de suivre l'évolution des propriétés cristallographiques et diélectriques lors du remplacement du niobium par le tantale dans le composé $Sr_2AgNb_5O_{15}$.

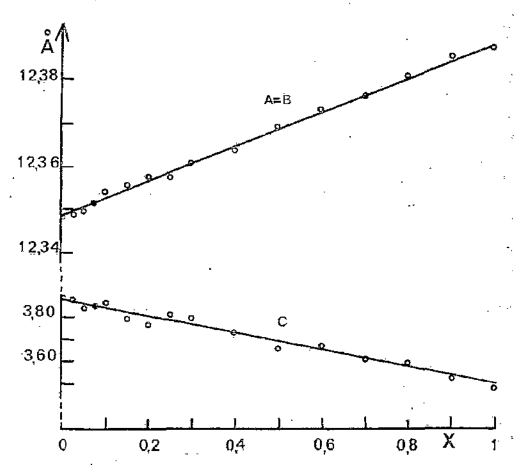


Fig. 1. — Variation à 300 K des paramètres de la maille élémentaire quadratique de $Sr_2Ag[Nb_{1-x}Ta_x]_5O_{15}$ en fonction de la composition.

I. Cristallochimie. — Les produits de départ sont obtenus par action du carbonate de strontium, du sulfate d'argent et des oxydes de niobium ou de tantale, selon les réactions suivantes :

$$SrCO_3+M_2O_5 \xrightarrow{1200°C} SrM_2O_6+CO_2 \qquad (M=Nb \text{ ou } Ta),$$

$$Ag_2SO_4+M_2O_5 \xrightarrow{1100°C} 2\,AgMO_3+SO_2+1/2\,O_2 \qquad ([8] \text{ et } [9]).$$

Les niobates ou tantalates de strontium et d'argent sont ensuite préparés en tube de silice scellé, à 1 200°C, durant 6 h :

$$2\,SrM_2O_6+AgMO_3 \rightarrow Sr_2AgM_5O_{15}.$$

Enfin, les solutions solides sont obtenues par action du niobate double de strontium et d'argent sur celui du tantalate :

$$(1-x)\ Sr_2AgNb_5O_{15}+x\ Sr_2AgTa_5O_{15} \rightarrow Sr_2Ag\ (Nb_{1-x}Ta_x)_5O_{15}.$$

Les produits ont été identifiés par diffraction X à 20°C. Une solution solide continue a été mise en évidence pour $0 \leq x \leq 1$. La figure 1 donne la variation des paramètres de la maille quadratique en fonction de la composition.

II. ÉTUDE DIÉLECTRIQUE. — Des céramiques ont été préparées par frittage durant 6 h, en tube de silice scellé. Les échantillons sont des pastilles de 12mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur. Leur compacité est voisine de 0,90. Des électrodes d'or sont placées sur les faces

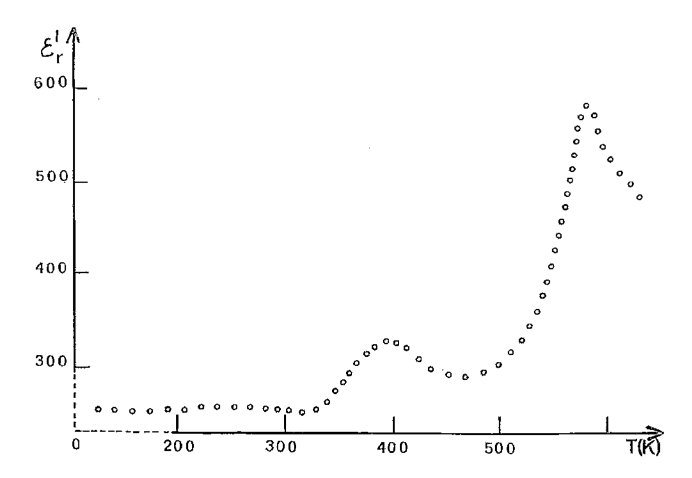


Fig. 2. — Variation thermique de ε'_r pour le composé $Sr_2AgNb_{4,875}Ta_{0,125}O_{15}$.

circulaires par l'intermédiaire d'une laque. Des mesures diélectriques ont été effectuées à 1 kHz, sous hélium de 90 à 700 K à l'aide d'un pont automatique « Général Radio 1280 » [10]. Pour chaque composition, il apparaît des maximums de permittivité ε'_r. La figure 2 montre par exemple l'évolution thermique de ε'_r avec la température pour la composition $x=0{,}025$. Les pics de ε'_r correspondent à des transitions de phases. La figure 3 donne l'ensemble des résultats obtenus pour la solution solide.

III. DISCUSSION. — La solution solide $Sr_2Ag\ (Nb_{1-x}Ta_x)_5O_{15}$ cristallise avec la structure « bronzes de tungstène quadratiques ». La figure 1 montre que le paramètre a augmente et le paramètre c diminue. Ce résultat est en parfait accord avec les résultats antérieurs relatifs aux substitutions niobium-tantale il correspond à une diminution de la distorsion des octaèdres, exprimée par la grandeur $\sqrt{10\ (c/a)}$ [11].

Il apparaît sur la figure 3 pour le niobate trois transitions, qui comme dans le cas du « banana » $Ba_2NaNb_5O_{15}$ correspondent vraisemblablement aux séquences de transitions suivantes :

$$4mm \rightarrow mm2 \rightarrow 4mm \rightarrow 4/mmm \quad [12].$$

La transition de haute température à 570K est du type ferroélectrique-paraélectrique. Un test d'optique non linéaire sur poudre montre que $Sr_2AgNb_5O_{15}$ présente un signal de fréquence double s'annulant vers 550K [13].

Quand le niobium est remplacé par le tantale, la température de Curie T_c chute brutalement (courbe en pointillé de la figure 3). Cette décroissance de T_c a été déjà observée dans de nombreux cas, elle provient de la diminution de la covalence de la liaison M—O (M=Nb, Ta) [14].

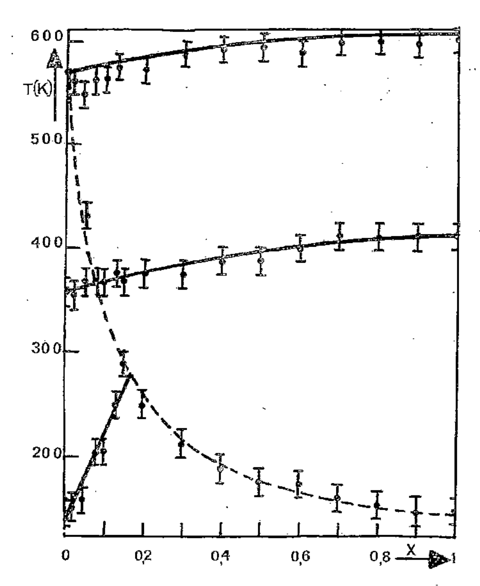


Fig. 3. — Variation des températures de transition de phase pour la solution solide $Sr_2Ag\,[Nb_{1-x}Ta_x]_5O_{15}$.

La transition de basse température croît jusqu'à une composition voisine de 0,15, variation analogue à celle obtenue lors de la substitution du Ba par le Pb dans $Ba_{2(1-x)}Pb_{2,05}Na_{1-0,1x}Nb_5O_{15}$ [15].

Les transitions à 370 et 560K voient leurs températures augmenter par substitution du niobium par le tantale. Ce type de transition n'est pas nouveau : il avait été obtenu lors de la substitution du niobium par le molybdène ou le tungstène [16].

L'intersection de la courbe des températures de Curie et de celle allant de 363 à 400K ne peut se produire que si les transitions sont indépendantes [17].

(*) Remise le 9 juin 1980, acceptée après révision le 15 septembre 1980.

[1] G. Goodman, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 36, 1953, p. 368.
[2] M. H. Francombe et B. Lewis, *Acta Crystallogr.*, 11, 1958, p. 696.
[3] E. A. Giess, G. Burns, D. F. O'Kane et A. W. Smith, *Appl. Phys. Letter*, 11, 1967, p. 233.
[4] J. E. Geusic, H. J. Levinstein, J. J. Rubin, S. Singh et L. H. von Uitert, *Appl. Phys. Lett.*, 11, 1967, p. 269.
[5] J. Ravez et J. P. Budin, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 635.
[6] J. Ravez, A. Perron-Simon et P. Hagenmuller, *Ann. Chim.*, 1, 1976, p. 251.
[7] A. Simon, J. Ravez, P. Hagenmuller, J. Thoret et W. Freundlich, *Nouv. J. Chim.*, 1978, p. 229.
[8] H. Brusset, H. Gillier-Pandraud et J. P. Belle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2276.
[9] H. Brusset, J. P. Martin et G. Ianson, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 1323.
[10] Les mesures diélectriques ont été réalisées dans le groupe de ferroélectricité de M. J. Ravez, du Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S.

[11] E. A. GIESS, B. A. SCOTT, G. BURNS, D. F. O'KANE et A. SEGMULLER, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 52, 1969, p. 276.

[12] J. SCHNECK, J. PRIMOT, R. VON DER MÜHLL et J. RAVEZ, *Solid State Comm.*, 21, 1977, p. 57-60.

[13] M. M. D. BERNARD (Laboratoire de Chimie minérale D, Rennes) a effectué les tests d'optique non linéaire.

[14] M. POUCHARD, J. P. CHAMINADE, A. PERRON-SIMON, J. RAVEZ et P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.*, 14, 1975, p. 274.

[15] J. RAVEZ, A. PERRON-SIMON, B. ELOUADI, L. RIVOALLAN et P. HAGENMULLER, *J. Phys. Chem. Solids*, 37, 1976, p. 949-952.

[16] B. ELOUADI, J. M. RÉAU et J. RAVEZ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 467.

[17] Communication privée de M. J. C. Tolédano.

Université Pierre-et-Marie-Curie, E.R. n° 9, C.N.R.S.,
Laboratoire de Chimie minérale, Tour 54, 4, *place Jussieu*, 75230 *Paris Cedex* 05.

CHIMIE ORGANIQUE : STRUCTURE ET REACTIVITÉ. — *Étude cinétique de l'ouverture thermique de cyano-2 aziridines en ylures d'azométhine.* Note (*) de **Aïcha Derdour** et **Fernand Texier**, présentée par Henri Normant.

L'étude cinétique de l'ouverture thermique de deux N-cyclohexyl, cyano-2 aziridines montre que le remplacement d'un hydrogène lié au C_3 par un phényle accélère la réaction électrocyclique. Lorsque la réaction est effectuée dans divers solvants benzéniques, la constante de vitesse peut être reliée aux σ de Hammett. Ces résultats s'interprêtent en considérant que la force motrice de la réaction est le transfert de charge du doublet P de l'azote sur l'OM $\sigma^*C_2-C_3$.

Kinetics of the thermal ring opening of two N-cyclohexyl 2-cyano aziridines establish that the changing of an hydrogen in C-3 position by a phenyl group enhances the electrocyclic reaction. If this opening is carried out in benzenic solvents, the rate constant increases when the σ Hammett value increases. These results are correctly explained if we consider that the driving force of the ring opening is the charge transfer $P_N \rightarrow \sigma^*C_2-C_3$.

La stéréochimie de l'ouverture thermique de l'anion cyclopropyle et des hétérocycles isoélectroniques, aziridines, époxydes ... respectivement en anion allylique et en dipôles-1.3 correspondants, est bien expliquée par les règles de Woodward et Hoffmann [1]. Afin de tenter de dégager, expérimentalement, les facteurs qui favorisent la réaction électrocyclique, nous nous sommes proposé d'étudier la vitesse d'ouverture d'aziridines diversement substituées étant donné que l'étude cinétique de ces réactions péricycliques n'a été que partiellement abordée [2].

Pour une étude préliminaire, nous avons utilisé les deux cyano-2 aziridines **1** dont les additions à l'acétylène dicarboxylate de méthyle (ACDM), étudiées dans notre laboratoire, conduisent directement aux dérivés pyrroliques [3] (schéma 1).

R-CH—CH-CN (N-C_6H_{11}) $\underset{k-1}{\overset{k1}{\rightleftarrows}}$ R-CH$\overset{+}{\underset{-}{}}$CH-CN (N-$C_6H_{11}$) $\xrightarrow[k2]{+\ ACDM}$ Dérivé pyrrolique (P) + HCN

1 : a, R=H ; b, R=C_6H_5 — **2**

Schéma 1

1. INFLUENCE DU SUBSTITUANT R. — L'addition de l'aziridine **1** à l'ACDM est suivie par la mesure de la vitesse de disparition de l'aziridine à l'aide de l'infrarouge (disparition de la bande ν C≡N vers 2 240 cm^{-1}). Le traitement cinétique de la séquence réactionnelle schématisée ci-dessus aboutit à l'équation (I) dans laquelle (Az) représente la concentration en aziridine

$$\text{(I)} \qquad v=-\frac{d\,(\mathrm{Az})}{dt}=\frac{k_1 k_2\,(\mathrm{ACDM})}{k_{-1}+k_2\,(\mathrm{ACDM})}(\mathrm{Az}).$$

La réaction étant effectuée en présence d'un large excès d'ACDM, l'équation (I) s'écrit : $v=k_{ex}$ (Az). Dans le cas de l'aziridine **1** *a* (R=H) la réaction obéit à cette équation et la constante expérimentale de vitesse k_{ex}, qui dépend de la concentration en ACDM, peut être exprimée par la relation (II) :

$$\text{(II)} \qquad k_{ex}=k_1-\frac{k_{-1}}{k_2}\cdot\frac{k_{ex}}{(\mathrm{ACDM})}.$$

La courbe k_{ex} en fonction de k_{ex}/(ACDM) est une droite de pente k_{-1}/k_2 et d'ordonnée à l'origine k_1. Les valeurs de k_1 ainsi obtenues sont rassemblées dans le tableau I. Ces résultats montrent que la cycloaddition de l'ylure d'azométhine **2** *a* et sa fermeture en aziridine ont des vitesses comparables.

Dans le cas de l'aziridine **1** *b* ($R=C_6H_5$ *cis* par rapport au CN), la constante expérimentale de vitesse k_{ex} est pratiquement indépendante de la concentration en ACDM, ce qui correspond au fait que $k-1 \ll k_2$ (ACDM), dans ces conditions, $k_{ex}=k_1$, la constante de vitesse d'ouverture de l'aziridine (tableau I). Ce résultat implique une lente transformation de l'aziridine **1** *b* en ylure **2** *b* qui s'additionne rapidement à l'ACDM.

TABLEAU I

Constantes de vitesse d'ouverture des aziridines **1** *dans le toluène, à différentes températures.*

$t \pm 0{,}1$°C	130	140	160
$k_1.10^5$ (s^{-1}) :			
Aziridine 1 *a*	7,8	12,6	40,7
Aziridine 1 *b*	73	125	440

La comparaison des constantes k_1 (tableau I) obtenues pour les deux aziridines **1** montre que le remplacement d'un hydrogène lié à un carbone cyclique, par un phényle, favorise l'ouverture électrocyclique, la constante est multipliée par 10. Ceci est tout à fait en accord avec les prévisions théoriques [4] car un phényle abaisse l'énergie de l'OM σ^* C—C de la liaison destinée à se rompre et par conséquent favorise le transfert de charge du doublet de l'azote P_N sur l'OM antiliante σ^* C—C, qui doit être la force motrice de cette réaction péricyclique [5].

Les paramètres d'activation correspondant à l'ouverture de l'aziridine **1** *b* ($\Delta H^{\neq}=27 \pm 1{,}9$ kcal $\Delta S^{\neq}=-7{,}5 \pm 5$ u.e.) sont comparables à ceux obtenus pour l'ouverture de l'époxyde **3** [6] ($\Delta H^{\neq}=30{,}1 \pm 1{,}1$ kcal, $\Delta S^{\neq}=-2{,}5 \pm 3$ u.e.). Les valeurs des $\Delta H^{\neq}$ confirment qu'à substituants pratiquement équivalents, les aziridines s'ouvrent plus aisément que les époxydes puisque l'énergie du doublet de l'oxygène est plus basse que celle du doublet de l'azote [7], ce qui entraîne un transfert de charge du doublet P sur l'OM σ^* C—C plus important dans le cas des aziridines.

Ph-CH——C(Ph)(CN)
\O/

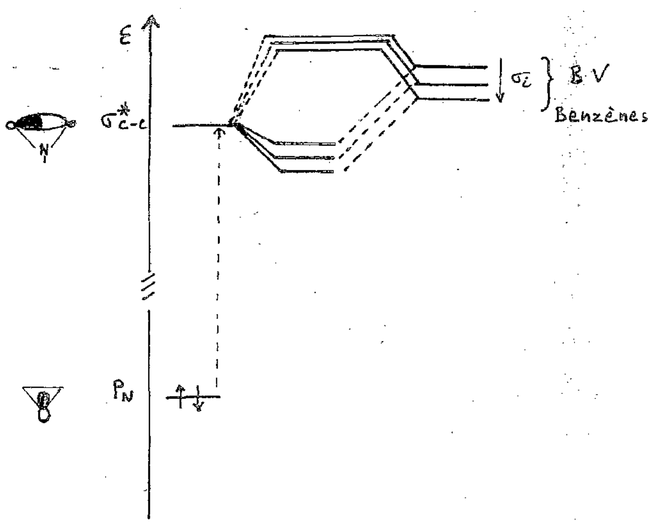
3

Schéma A

Notons toutefois que comparativement aux effets observés dans les solvolyses des dérivés cyclopropyliques [8], nos résultats montrent que l'influence des substituants sur la facilité d'ouverture du cycle est beaucoup plus faible.

2. Influence du solvant. — Il est généralement admis que les réactions électrocycliques sont peu sensibles aux effets de solvant [9], mais à notre connaissance, aucune étude quantitative n'a été effectuée en ce qui concerne l'ouverture des cycles à trois chaînons. Or, il a été montré par RMN que si l'on dissout une aziridine dans un solvant benzénique, le noyau aromatique a tendance à se placer le plus loin possible du doublet de l'azote [10]; ceci exclut donc une interaction entre l'OM *p* et les orbitales frontières (OF) du solvant mais permet

d'envisager une interaction entre ces mêmes OF et l'OM σ^* C–C de l'aziridine. L'examen du tableau II montre que si l'effet du solvant est globalement faible, il n'est pas négligeable comparé aux effets de substituant et, d'une manière générale, un solvant benzénique augmente la vitesse d'ouverture par rapport à un solvant tel que CCl_4. De plus, la constante



Interaction stabilisatrice entre la BV du solvant et l'OM σ^* C–C.

de vitesse d'ouverture k_1 peut être reliée aux σ de Hammett ($\rho = +0,13$). Cet effet peut s'interpréter en considérant une interaction entre l'orbitale frontière BV du solvant et l'OM σ^* C–C qui entraîne un abaissement du niveau σ^* [11] (*fig.*). De ce fait, le transfert de charge $p_N \rightarrow \sigma^*$ C–C est facilité et l'ouverture du cycle accélérée par rapport à un solvant neutre tel que CCl_4. La stabilisation du niveau σ^* C–C est d'autant plus forte que la BV du solvant est basse en énergie, et l'augmentation de la vitesse d'ouverture suit donc les σ de Hammett puisque ces derniers évoluent inversement des énergies des OF des benzènes substitués [12].

TABLEAU II

Constantes de vitesse d'ouverture de l'aziridine **1** *b, dans les solvants benzéniques et le* CCl_4

Solvant	CCl_4	$PhNO_2$	PhCl	PhH	PhMe	PhOMe	$PhN(Me)_2$
$k_1 . 10^5$ (s^{-1}) :							
$t = 100 \pm 0,1$°C	1,2	3,4	2,53	2,49	2,37	1,84	–
$t = 121,5 \pm 0,1$°C	18,4	40,6	36,2	30,9	28,8	28,2	26,0
σ^+ Hammett		0,79	0,114	0	−0,311	−0,778	

CONCLUSION. — Nos résultats expérimentaux sont donc en accord avec la théorie des orbitales frontières [5] et celle des relaxations [4] selon lesquelles la force motrice de la réaction d'ouverture électrocyclique est le transfert de charge du doublet de l'azote sur l'OM σ^* C–C. Les facteurs qui favorisent le rapprochement des niveaux énergétiques p et σ^* C–C, substituant ou solvant, facilitent l'ouverture du cycle.

Les auteurs ont eu des échanges fructueux sur le sujet avec MM. G. Guiheneuf, O. Henri-Rousseau et P. Blaise.

(*) Remise le 23 juin 1980, acceptée le 15 septembre 1980.

[1] R. B. Woodward et R. Hoffmann, *The Conservation of Orbital Symmetry*, Academic Press, New York, 1970.

[2] (*a*) R. Huisgen et H. Mader, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 1777; (*b*) R. Huisgen, *Angew. Chem. Inter. Edit.*, 16, 1977, p. 572; (*c*) A. C. Oehlschlager, A. S. Yim et M. H. Akhtar, *Canad. J. Chem.*, 56, 1978, p. 273.

[3] (*a*) F. Texier, J. Guenzet et B. Merah, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 1371; (*b*) B. Merah, *Thèse de 3ᵉ cycle*, Oran, 1975; (*c*) A. Derdour, résultats non publiés.

[4] O. Henri-Rousseau, P. Pujol et F. Texier, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

[5] K. Fukui, *Accounts Chem. Res.*, 4, 1971, p. 57.

[6] V. Markowski et R. Huisgen, *Chem. Comm.*, 1977, p. 439.

[7] W. Jorgensen et L. Salem, *The Organic Chemist Book of Orbitals*, Academic Press, New York, 1973, p. 156 et 159.

[8] T. S. Sorensen et A. Rauk, *Pericyclic Reactions*, A. P. Marchand et R. E. Lehr, éd., Academic Press, London, II, 1977, p. 1.

[9] R. W. Alder, R. A. Baker et J. M. Brown, *Mechanism in Organic Chemistry*, Wiley Interscience, London, 1971, p. 239.

[10] T. Yonezawa, I. Morishima et K. Fukuta, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 41, 1968, p. 2297.

[11] P. Blaise et O. Henri-Rousseau, *Comptes rendus*, 285, série C, 1977, p. 125.

[12] O. Henri-Rousseau et F. Texier, *J. Chem. Educ.*, 55, 1978, p. 437. Dans la figure 1, nous avons représenté la BV du solvant au-dessus du niveau σ^*, ceci est certainement obtenu dans l'état de transition, car le peuplement de cette orbitale, lors de l'ouverture, entraîne un abaissement de son niveau dénergie [4].

Département de Chimie, Institut des Sciences exactes,
Université d'Oran, Es Senia, Algérie.

CHIMIE ORGANOMINÉRALE. — *Synthèse régiospécifique de dihalo-*1.1 *cétones par l'intermédiaire des gem dihaloalkyllithiums.* Note (*) de **Jean Villiéras** et **Monique Rambaud**, présentée par Henri Normant.

La condensation, en l'absence d'amines, de dihalo-1.1 alkyllithiums sur des esters permet en général la synthèse à hauts rendements de cétones dihalogénées régiospécifiquement en α du groupe carbonyle.

In the absence of amines, the reaction of 1,1-*dihaloalkyllithiums with esters provides a general high yield way to α, α-dihaloketones.*

Les cétones α, α-dihalométhylées peuvent être synthétisées par action des dichloro et dibromo-méthyllithium sur des esters [1], les condensations sur des chlorures d'acide donnant lieu à la formation d'alcools tertiaires polyhalogénés ou de leurs dérivés [2] :

$$CHX_2Li \xrightarrow[-90°,\ THF]{RCOOEt} \underset{\text{I}}{\left[R-\overset{\overset{\displaystyle OEt}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle CHX_2}{|}}{C}}-OLi \right]} \xrightarrow[-EtOH]{H_3O^+} R-CO-CHX_2, \quad X=Cl, Br;$$

$$CHX_2Li \xrightarrow{RCOCl} \underset{\text{II}}{\left[R-\overset{\overset{\displaystyle Cl}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle CHX_2}{|}}{C}}-OLi \right]} \xrightarrow{CHX_2Li} R-\overset{\overset{\displaystyle CHX_2}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle CHX_2}{|}}{C}}-OLi \xrightarrow{H_3O^+} R-\overset{\overset{\displaystyle CHX_2}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle CHX_2}{|}}{C}}-OH, \quad X=Cl.$$

La différence entre les résultats obtenus à partir des deux dérivés des acides carboxyliques réside probablement dans une stabilisation accrue de l'intermédiaire I par rapport à II qui perd aisément une molécule d'halogénure de lithium pour libérer la cétone dihalogénée $R-COCHX_2$, elle-même très réactive vis-à-vis de CHX_2Li.

La présence des deux halogènes stabilise par contre le sel de lithium de l'hémiacétal I, moins apte à éliminer une molécule d'alcoolate de lithium; dans ces conditions, la cétone dihalogénée n'est obtenue que lors de l'hydrolyse.

Un tel procédé doit être transposable au cas des homologues supérieurs des gem-dihalométhyllithiums. Nous avons décrit divers modes de préparation efficace ([3], [4]) des gem-dihaloalkyllithiums et avons étudié l'action de ces réactifs sur les esters.

$$R-CHCl_2 \xrightarrow[THF,\ Et_2O-90°]{n\ BuLi\text{-}TMEDA} \underset{\text{III}}{R-CCl_2Li} \quad [3],$$

$$R-CHBr_2 \xrightarrow[THF,\ Et_2O-90°]{LDA} \underset{\text{IV}}{R-CBr_2Li} \quad [4].$$

Le réactif III, ainsi préparé par métallation du dichloro-alcane correspondant, est inerte vis-à-vis des esters, et il en est de même de IV, tout au moins vis-à-vis des esters aliphatiques. La présence d'amines dans le milieu réactionnel (diisopropylamine, TMEDA) semble donc

gêner cette condensation; nous avons mis au point deux nouvelles voies d'accès à III *a* et IV *a* quantitatives et reproductibles ([5], [6]).

$$R-CHCl_2 \text{ ou } R-CCl_3 \xrightarrow[\text{THF, Et}_2\text{O}-95^\circ]{\text{sec BuLi}} \underset{\text{III}\,a}{R-CCl_2Li},$$

$$R-CBr_3 \xrightarrow[\text{THF, Et}_2\text{O}-110^\circ]{t\text{ BuLi}} \underset{\text{IV}\,a}{R-CBr_2Li}.$$

Les réactifs III *a* et IV *a* ainsi préparés se condensent aisément avec les esters à -90° permettant la synthèse régiospécifique de cétones α, α-dihalogénées dans de bonnes conditions (*voir* tableau). L'addition ultérieure d'un équivalent de TMEDA à III *a* ainsi préparé entraîne une baisse considérable du rendement en cétone dichlorée (Rdt<30 %)

TABLEAU

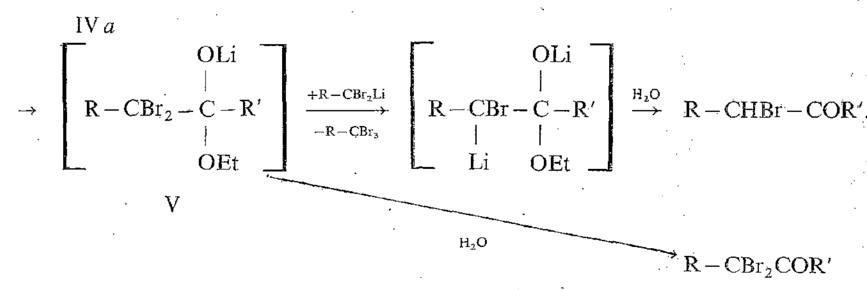
$$R-CX_2Li+R'COOCH_3 \xrightarrow[-90^\circ]{\text{THF, Et}_2\text{O}} \xrightarrow{H_2O} R-CX_2COR'.$$

R	X_2	R'	Produit formé	Rdt (%)	É (°/mmHg)	n_d^{20}
CH_3	Cl_2 (a)	iC_3H_7	$CH_3-CCl_2-CO-iC_3H_7$	61	67/50 (h)	1,4352
CH_3	Cl_2 (a)	C_6H_5	$CH_3-CCl_2-CO-C_6H_5$	85	67/0,55 (g)	1,5460
$n\,C_4H_9$	Cl_2 (b)	CH_3	$n\,C_4H_9-CCl_2-CO-CH_3$	67	104/60	1,4480
$n\,C_4H_9$	Cl_2 (c)	C_2H_5	$n\,C_4H_9-CCl_2-CO-C_2H_5$	71,5	74-76/7	1,4501
$n\,C_4H_9$	Cl_2 (c)	C_6H_5	$n\,C_4H_9-CCl_2-CO-C_6H_5$	72	113/0,85	1,5305
$n\,C_4H_9$	Cl_2 (c)	2-méthylfuryl (structure)	$n\,C_4H_9-CCl_2CO-$(2-méthylfuryl)	67,5	79-81/0,15	1,5182
C_6H_5	Cl_2 (d)	C_2H_5	$C_6H_5-CCl_2-CO-C_2H_5$	90	67/0,1	1,5361
C_6H_5	Cl_2	C_6H_5	$C_6H_5-CCl_2-CO-C_6H_5$	98	138/0,2 (i)	–
$n\,C_4H_9$	Br_2	C_2H_5	$n\,C_4H_9CBr_2-CO-C_2H_5$	33	101-105/10	1,4956
$n\,C_4H_9$	Br_2 (e)	C_6H_5	$n\,C_4H_9CBr_2-CO-C_6H_5$	89	105/0,2	1,5684
$n\,C_4H_9$	Br_2	2-méthylfuryl (structure)	$n\,C_4H_9CBr_2-CO-$(2-méthylfuryl)	69	95/0,1	1,5580
$n\,C_4H_9$	BrCl (f)	C_6H_5	$n\,C_4H_9CBrCl-CO-C_6H_5$	50	104/0,3	1,5513

(a) Préparé à partir de CH_3CHCl_2+sec BuLi; (b) préparé à partir de $n\ C_4H_9-CHCl_2$+sec BuLi; (c) préparé à partir de $n\ C_4H_9-CCl_3$+sec BuLi; (d) préparé à partir de $C_6H_5CCl_3+n$ BuLi; (e) préparé à partir de $n\,C_4H_9CHBr_2$+LDA, rendement=80 % à partir de $n\,C_4H_9CBr_3+n$ BuLi; (f) préparé par action de LDA sur $n\,C_4H_9-CHBrCl$ [8]; (g) litt (6) É/0,5 mmHg=83-87°, $n_d^{20}=1{,}5476$; (h) litt (3) É/760 mmHg=143-145° $n_d^{20}=1{,}4330$; (i) litt (7) É/20 mmHg=217°.

conjointement à l'apparition de cétone monochlorée, ce qui correspond vraisemblablement à une entrave à la condensation. Il faut noter toutefois l'apparition possible de réactions secondaires avec les carbénoïdes dibromés, la réaction de condensation, ralentie par l'encombrement stérique dû aux deux atomes de brome, entrant en compétition avec l'échange brome-lithium entre le réactif IV *a* et l'intermédiaire V. Il se forme alors des sous-produits, ($R-CBr_3$ et $R-CHBr-COR'$) qui sont, bien sûr, fort gênants pour l'isolement de la cétone dibromée synthétisée et abaissent considérablement le rendement.

Une préparation typique s'effectue ainsi : à 25 mmoles (4,4 g) de trichloro-1.1.1 pentane dans 60 ml de THF, 40 ml d'éther et 30 ml de pentane, on additionne à -110°, 26 mmoles de butyllithium secondaire dans le pentane. On laisse ensuite réchauffer à -95° pendant 1 h et ajoute à -110° 22 mmoles (1,95 g) de propionate de méthyle dilué par 10 ml d'éther. On



laisse réchauffer jusqu'à −60° en 1 h, puis hydrolyse avec 50 ml d'une solution d'acide sulfurique 2 N. Le traitement fournit après extraction à l'hexane, séchage et distillation 3,1 g de dichloro-4.4 octanone-3 (É/7 mm Hg = 74-76°).

La pureté des composés synthétisés a été vérifiée par chromatographie en phase gazeuse sur appareil « Carlo Erba » équipé d'une colonne de verre de 200 × 0,4 cm remplie de « Chromosorb W AW », 80-100 mesh, traité par HMDS et imprégné à 10 % de SE 30. Leurs structures ont été établies par spectrographie RMN du ^{1}H (appareil « P.E. R24b ») et du ^{13}C (appareil « Varian XL 100 »).

(*) Remise le 16 juin 1980, acceptée après révision le 15 septembre 1980.

[1] C. Bacquet, J. Villiéras et J. F. Normant, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 929.
[2] G. Köbrich et J. Grosser, *Chem. Ber.*, 108, 1975, p. 328.
[3] J. Villiéras, P. Perriot et J. F. Normant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1977, p. 765.
[4] J. Villiéras, C. Bacquet et J. F. Normant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 1797.
[5] J. Villiéras, P. Perriot et J. F. Normant, *Synthesis*, 1979, p. 968; J. Villieras et M. Rambaud, *Synthesis* (sous presse).
[6] M. Balester et J. Riera, *An. Real. Soc. Espan. Fis. quim.*, 56, 1960, p. 897.
[7] O. Lachowicz, *Chem. Ber.*, 17, p. 1162.
[8] J. Villiéras et M. Rambaud, *Comptes rendus*, 290, série C, 1980, p. 295.

Laboratoire de Chimie organique physique,
Faculté des Sciences de Nantes, E.R.A. 315,
2, *rue de la Houssinière*, 44072 *Nantes Cedex*.

CINÉTIQUE. — *La règle d'affinité et l'indépendance des processus cinétiques : cas de la diauxie.* Note (*) de **André Marchand** et **Étiennette Dulos**, transmise par Adolphe Pacault.

Une étude cinétique des courbes de diauxie permet de confirmer l'interprétation physique de la règle d'affinité proposée antérieurement : le respect de la règle est lié à la conservation d'un unique mécanisme d'évolution à travers les variations des contraintes imposées au système.

A kinetic study of growth curves in diauxie confirms the physical interpretation of the affinity rule, which had been previously suggested : the validity of the rule is linked with the conservation of a single evolution mechanism throughout variations of the constraints.

Introduction. — L'étude phénoménologique d'un système hors d'équilibre implique, entre autres, la recherche de caractéristiques spécifiques de l'évolution ou de la classe d'évolutions considérée. On peut poser comme hypothèse de travail [1] que ces caractéristiques sont indépendantes des contraintes auxquelles est soumis le système. On peut même aller jusqu'à supposer que la variable «temps» pertinente n'est pas le temps classique de Newton, mais un temps $t/$ spécifique du système [1]. Cette démarche a conduit Pacault et coll. à formuler la *règle d'affinité* [2], règle empirique dont la validité fut montrée expérimentalement dans les évolutions d'un grand nombre de systèmes physiques et chimiques [3].

Peu après, fut proposée une interprétation de la règle en termes de théorie de l'information [5].

On pouvait s'interroger sur la possibilité d'étendre cette règle au domaine biologique. Cela fut fait a propos de la croissance d'une population de bactéries [4].

Ces divers travaux peuvent être résumés de la façon suivante :

Soit un système fermé, soumis à un ensemble de contraintes extérieures, qui évolue d'un état initial donné A vers un état final donné B. Les valeurs des contraintes sont fixées au cours de chaque évolution, mais varient d'une expérience à l'autre. On mesure une propriété P (ou «réponse») en fonction du temps t, pour un ensemble α des valeurs des contraintes C. Si l'ensemble α est changé en un nouvel ensemble β de valeurs, on observe une autre courbe $P=f(t)$. La règle d'affinité affirme que les courbes $P_\beta(t)$ et $P_\alpha(t)$ se déduisent l'une de l'autre par une transformation d'affinité parallèle à l'axe des temps. En d'autres termes, si P est représenté en fonction de $\log t$, les courbes $P_\alpha(\log t)$ et $P_\beta(\log t)$ sont parallèles et peuvent être superposées par une translation $\log k$ le long de l'axe $(\log t)$, la valeur de k ne dépendant que de α et de β. On peut exprimer encore cette règle en disant que le changement des valeurs des contraintes C est équivalent à un changement de l'unité de temps :

$$P_\alpha(\log t)=P_\beta(\log t+\log k)$$

d'où :

$$P_\alpha(t)=P_\beta(kt).$$

Comme il a été montré qu'un changement d'unité des abscisses ne modifie pas la quantité d'information contenue dans une courbe expérimentale [5] on en déduit que la règle d'affinité affirme tout simplement la conservation de l'information contenue dans la courbe $P=f(t)$ lorsque varient les valeurs des contraintes externes C. Elle est vérifiée dans la mesure où chaque courbe $P(t)$ traduit, sous une forme «codée», la mise en œuvre d'un même et unique *mécanisme* qui provoque l'évolution de l'état initial à l'état final, et qui subsiste identique à lui-même quelles que soient les valeurs des contraintes.

Si d'un changement de ces dernières résultait un changement du mécanisme, la règle d'affinité serait infirmée. Il peut en être de même si plusieurs mécanismes indépendants coexistent ou se succèdent au cours d'une même évolution.

Cette dernière proposition était susceptible d'une vérification expérimentale. Elle avait d'ailleurs été suggérée, indépendamment du raisonnement précédent, par quelques résultats

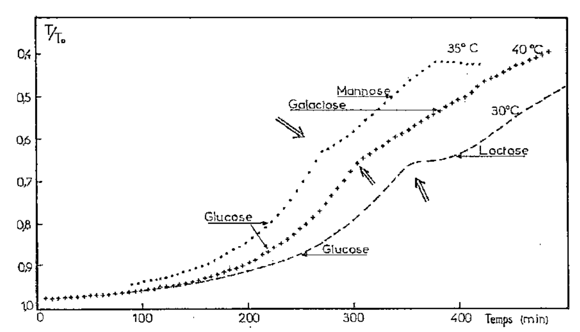


Fig. 1. — Courbes typiques de diauxie obtenues au biophotomètre pour les milieux glucose + lactose et glucose + galactose. La flèche indique la «cassure» de la courbe de croissance. Dans le milieu glucose-mannose on obtient également une courbe «cassée».

obtenus lors de l'étude des cinétiques de décharge des piles sèches [6] et des réactions d'insertion-désorption du brome dans les carbones [7]. Mais le domaine biologique offrait une possibilité d'expérimentation particulièrement intéressante dans le cadre des phénomènes de *diauxie*.

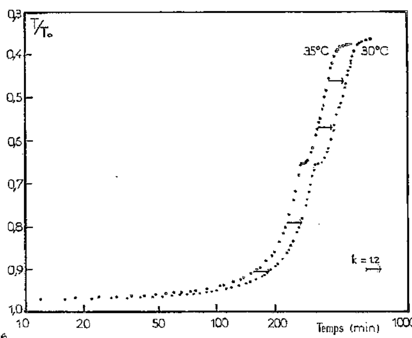


Fig. 2. — Milieu glucose-lactose : les courbes à 30 et 35°C se superposent par une translation $\log k$ avec $k=1,2$.

APPLICATION DE LA RÈGLE D'AFFINITÉ À LA DIAUXIE. — Le phénomène de la diauxie est bien connu depuis les travaux de Monod [8] : on cultive des bactéries dans un milieu contenant deux sucres qui constituent la seule source de carbone, et on obtient deux courbes de croissance successives, le métabolisme du second sucre étant inhibé aussi longtemps que le premier sucre n'est pas complètement consommé. Cet effet n'est pas une propriété générale des mélanges de sucres. Monod a établi l'existence de deux classes de sucres : ceux de la classe A inhibent le métabolisme de la classe B, mais on n'observe aucune inhibition entre sucres de la même classe.

Du point de vue de la règle d'affinité, cette situation était intéressante. On pouvait s'attendre en effet, compte tenu des travaux antérieurs [4], à ce que chacune des courbes de croissance vérifie individuellement la règle; en d'autres termes, lorsque les valeurs des

contraintes externes changeraient de α à β, tout se passerait comme si le temps était multiplié par un facteur k qui, pour un processus donné, ne dépendrait que de α et de β. Mais si les deux processus de croissance successifs sont totalement indépendants, comme on a tout lieu de le penser, alors il n'y a aucune raison pour que la valeur de k soit la même pour ces deux processus, et on devait prévoir que la règle ne serait pas vérifiée pour l'ensemble des deux courbes de croissance, considéré comme un tout.

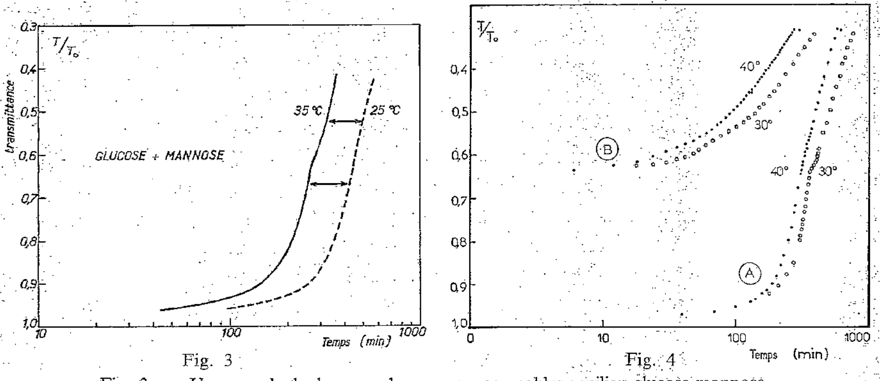


Fig. 3. — Un exemple de deux courbes non superposables : milieu glucose-mannose.

Fig. 4. — Milieu glucose-galactose : les courbes complètes ne sont pas superposables. Mais les deux parties A se superposent par une translation log(1,19) et les deux parties B (origine des temps prise à la «cassure») se superposent (malgré une apparence trompeuse) par une translation log(1,50).

Nous avons donc fait l'étude en cultivant de manière aérobie *Escherichia coli* dans des milieux contenant à la fois du glucose (classe A) et *l'un* des sucres suivants : galactose, lactose, mannose. La composition du milieu était celle indiquée par Monod dans ses premières expériences [8] : NaCl (1 g/l); $MgSO_4$ (0,2 g/l); NH_4Cl (0,5 g/l); KH_2PO_4 (0,5 g/l); K_2HPO_4 (1,5 g/l) et glucose (0,075 g/l) à pH 7,0 ± 0,1. A ce milieu, appelé milieu «G», on ajoutait 0,15 g/l de l'un des autres sucres pour la diauxie.

La cinétique de croissance a été suivie grâce au biophotomètre à laser précédemment décrit [9]. Si J est l'intensité du faisceau laser incident et I celle de la lumière transmise à travers la cellule contenant la culture de *E. coli*, la transmittance de cette cellule est $T = I/J$. Soit T_0 sa valeur quand la cellule ne contient que du milieu stérile, le rapport T/T_0, fonction de la concentration bactérienne, est la propriété P dont nous avons mesuré les variations au cours du temps (les raisons de ce choix sont exposées dans une publication antérieure [4]. L'état initial du système était toujours le même : $T/T_0 = 0,99$, soit une concentration bactérienne de $1,7.10^6$/ml. Il est facile à repérer à ± 5 mn près grâce au caractère exponentiel de cette phase de la croissance [4].

Chaque expérience consistait en l'étude simultanée à la température θ (maintenue constante à ± 0,3°C) de 14 cultures : deux dans le milieu G, quatre dans G + galactose, quatre dans G + lactose et quatre dans G + mannose. La contrainte extérieure qui variait d'une expérience à l'autre était θ (dans l'intervalle 15-40°C). Une reproductibilité satisfaisante des courbes de croissance a été obtenue en «habituant» *E. coli* au glucose : préalablement à chaque série d'expériences, les bactéries subissaient cinq cultures successives dans le milieu G.

Les résultats de Monod laissaient prévoir la diauxie pour les couples glucose-galactose et glucose-lactose, mais non pour glucose-mannose. Nous l'avons effectivement observée dans

les deux premiers cas, mais les courbes de croissance dans le milieu glucose-mannose présentent également la cassure qui suggère la diauxie (*fig.* 1). Notre objectif étant tout autre, nous n'avons pas poursuivi l'investigation de ce phénomène : la précision supérieure de nos mesures et les conditions expérimentales différentes (température ou souche bactérienne par exemple) peuvent expliquer des résultats différents de ceux de Monod.

Les courbes de croissance diauxique totales $T/T_0 = f(\log t)$ obtenues dans un même milieu, à deux températures θ et θ' différentes, sont parfois à peu près superposables si la différence $\theta' - \theta$ reste faible (moins de 5°C) (*voir* par exemple *fig.* 2), mais elles cessent de l'être dès que l'écart de température devient plus important (exemple : *fig.* 3).

On peut donc en conclure que la règle d'affinité ne s'applique pas, dans le cas de la diauxie, aux courbes de croissance totales, prise chacune dans son ensemble.

On peut par contre examiner séparément, dans chaque cas de diauxie, les deux courbes de croissance successives, le temps étant, pour chacune, mesuré à partir du début de la croissance considérée. L'état initial de la première courbe correspond, comme il a été dit, à une transmittance $T/T_0 = 0{,}99$. Le début de la seconde est repérable grâce à la «cassure», observée dans toutes les courbes de diauxie lorsque le premier sucre est épuisé, et grâce aussi à la brève phase de croissance exponentielle qui se produit ensuite par métabolisation du second sucre.

A partir de cette double origine des temps, on a pu représenter la transmittance T/T_0 en fonction de log t pour la croissance sur glucose et pour la croissance sur le second sucre. Les courbes homologues obtenues à des températures différentes se superposent alors deux à deux de manière très satisfaisante (quel que soit l'écart entre les températures), mais *avec des translations log k différentes* pour le glucose et pour l'autre sucre, comme le montre par exemple la figure 4.

Conclusion. — Les expériences qui viennent d'être relatées confirment la signification physique de la règle d'affinité que nous avions proposée. La diauxie étant constituée par la succession de deux processus de croissance indépendants, notre interprétation laissait prévoir que la règle serait vérifiée séparément par les courbes de croissance correspondant à chacun de ces processus, mais ne le serait pas par la courbe de croissance totale prise dans son ensemble. C'est effectivement ce que nous avons pu vérifier en faisant varier la contrainte température. Le respect de la règle d'affinité est donc bien lié à la *conservation d'un unique mécanisme* d'évolution à travers les variations des contraintes imposées au système.

(*) Remise le 21 juillet 1980, acceptée le 15 septembre 1980.

[1] A. Pacault et A. Marchand, *Evolution of Systems: Time Scaling and Scaling Factors*, H. Haken, éd. (*Proc. Intern. Symposium on Synergetics*, Schloss Elmau, 1979, p. 289, Springer Verlag, 1979).

[2] A. Pacault, *Contribution on the kinetics of complex systems*, Nobel Symposium 5, Interscience, New York, 1967, p. 384.

[3] *Voir* bibliographie donnée dans la référence [4] ou la référence [5].

[4] A. Marchand et E. Dulos, *Appl. Microbiol.*, 30, 1975, p. 994-1002.

[5] A. Marchand, *J. Phys.*, 39, 1978, p. 117-123.

[6] S. Flandrois, A. Marchand et A. Pacault, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 664.

[7] A. Marchand, J. C. Rouillon et M. H. de Macuzo, *Proc. 25th Intern*; meeting of the Societé de Chimie-Physique, Dijon, 1974, Elsevier, p. 242-249.

[8] J. Monod, *Recherches sur la croissance des cultures bactériennes* (*Thèse de Doctorat*, 1942, Hermann, Paris, 1958).

[9] A. Marchand, J. J. Piaud et P. du Pasquier, *Appl. Microbiol.*, 27, 1974, p. 874-877.

Centre de Recherche Paul-Pascal, Domaine Universitaire, 33405 *Talence*.

CINÉTIQUE. — *Étude, par calorimétrie isotherme, de l'influence de la température sur la réaction d'hydratation de l'aluminate monocalcique.* Note (*) de **Michel Murat, Pierre Galtier, Bernard Guilhot** et **Alfredo Negro,** transmise par Paul Hagenmuller.

L'étude du pic calorimétrique associé à l'hydratation isotherme de l'aluminate monocalcique de 1 à 35°C permet de définir les domaines de formation séparée ou simultanée des deux hydrates hexagonaux $CaO.Al_2O_3.10H_2O$ et $2CaO.Al_2O_3.8H_2O$ dont les cinétiques d'apparition sont très différentes.

The study of the calorimetric peak associated with the isothermal hydration reaction of monocalcium aluminate from 1 to 35°C allows us to define the conditions of separate or simultaneous formation of two hexagonal hydrates $CaO.Al_2O_3.10H_2O$ *and* $2CaO.Al_2O_3.8H_2O$ *which differ greatly in their kinetics of formation.*

L'hydratation de l'aluminate monocalcique $CaAl_2O_4$ est un phénomène assez complexe qui conduit, selon les conditions de température, à trois hydrates : $CaO.Al_2O_3.10H_2O$; $2CaO.Al_2O_3.8H_2O$; $3CaO.Al_2O_3.6H_2O$. Les deux premiers cristallisent dans le système hexagonal, le troisième dans le système cubique. En général les hydrates hexagonaux se forment simultanément dans le domaine des températures usuelles d'emploi des ciments alumineux (20 ± 5°C) et se transforment ensuite plus ou moins lentement en hydrate cubique ([1]-[2]).

Dans le cadre d'un programme interlaboratoire sur l'étude des réactions d'hydratation des liants calciques, et plus particulièrement de l'aluminate $CaAl_2O_4$ [3], nous avons été amenés à étudier l'influence de la température sur la cinétique de formation des hydrates précédemment cités suite à certaines dispersions observées d'un laboratoire à un autre concernant la position du maximum du pic calorimétrique associé à l'hydratation au voisinage de 25°C.

Le produit de départ est un aluminate quasiment-pur, synthétisé par réaction à l'état solide [3] à une température légèrement inférieure à celle de l'eutectique (1 360°C) [4], puis broyé et tamisé. Ce solide a été soumis à l'hydratation en calorimètre à flux. Deux appareils ont été utilisés suivant les laboratoires participant au programme. Les essais ont été réalisés en conditions isothermes dans le domaine de température 1-35°C (masse d'échantillon : 0,5 g de granulométrie $<40\,\mu m$ ou $40/75\,\mu m$; rapport eau/solide égal à l'unité). La nature des phases formées par hydratation a été déterminée par diffraction X dans des délais assez brefs (quelques dizaines d'heures) avant que se manifeste la transformation des hydrates hexagonaux en hydrate cubique [5].

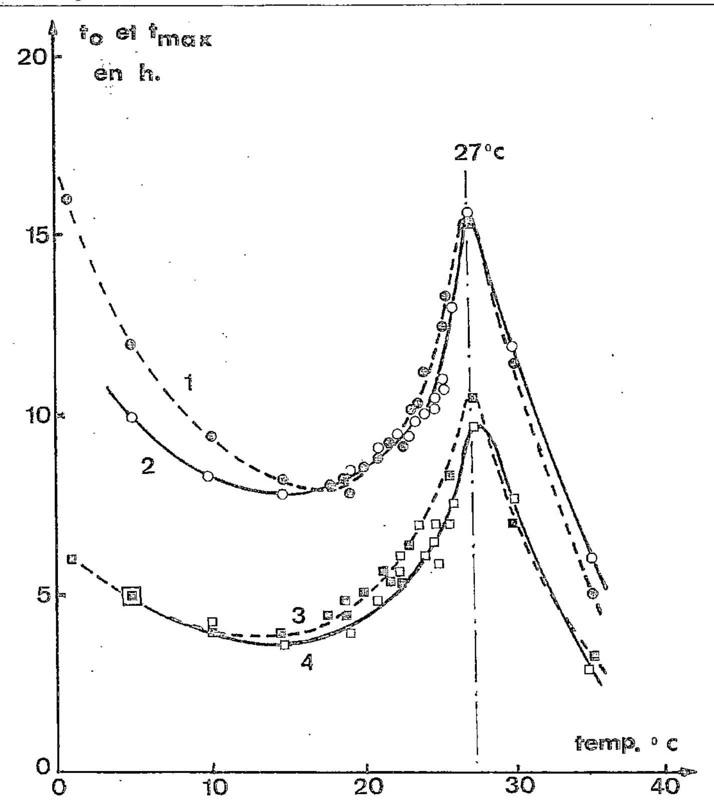
Nous nous sommes intéressés à deux valeurs de temps (t_0 et t_{max}) correspondant respectivement au début de la manifestation du pic calorimétrique (exothermique) associé à l'hydratation et au maximum de ce pic. La représentation graphique de ces valeurs en fonction des températures auxquelles ont été effectués les essais et l'observation de l'allure des pics calorimétriques eux-mêmes nous ont permis de faire les observations suivantes :

(1) t_0 et t_{max} diminuent de 1 à 15-18°C, augmentent ensuite fortement jusqu'à 27°C puis diminuent à nouveau et rapidement au-delà de 27°C (*fig.*). Les valeurs de t_0 sont un peu plus dispersées que celles de t_{max}.

En se basant sur les données de la littérature ([1]-[2]) et sur l'identification des produits d'hydratation, on peut définir ainsi plus clairement les domaines de formation des hydrates hexagonaux :

(1) $\theta < 15°C, \quad CaAl_2O_4 + 10H_2O \rightarrow CaO.Al_2O_3.10H_2O,$

(2) $\theta > 27°C, \quad 2CaAl_2O_4 + 11H_2O \rightarrow 2CaO.Al_2O_3.8H_2O + Al_2O_3.3H_2O.$



Variation de t_0 (courbes 3 et 4) et de t_{max} (courbes 1 et 2) en fonction de la température. Les courbes 1 et 3 (points noirs) sont relatives à la fraction granulométrique <40 µm, les courbes 2 et 4 (points blancs) à la fraction granulométrique 40/75 µm.

Les deux hydrates hexagonaux se forment simultanément dans le domaine de température intermédiaire, 15-27°C.

L'allure des courbes de la figure 1 est donc caractéristique de l'aluminate monocalcique pur et ne peut être imputable à la présence de phases étrangères comme le silicate bicalcique, contrairement à ce qui a été avancé récemment [6]. D'ailleurs cette évolution de la cinétique d'hydratation avec la température a été déjà signalée par d'autres auteurs qui ont mis en œuvre d'autres méthodes d'investigation (mesure de temps de prise à l'aiguille de Vicat [7] ou mesures dilatométriques [8]) tant dans le cas de l'aluminate monocalcique pur que sur des ciments alumineux commerciaux.

Les valeurs de t_0 et de t_{max} augmentent de façon très importante avec la température dans le domaine 20-27°C (pente maximale de 2 h. °C^{-1}) : or c'est précisément dans ce domaine de température que sont réalisés le plus souvent les études et contrôles en laboratoire sur les ciments alumineux. On doit donc définir avec précision la température des essais sans quoi des divergences assez importantes peuvent être observées dans les temps de prise par exemple, ou bien effectuer les essais entre 18 et 20°C, c'est-à-dire au voisinage du minimum de la courbe $t_{max} = f(\theta)$.

(2) L'allure du pic d'hydratation varie selon le domaine de température considéré : le pic est très aplati aux basses températures, mais par contre beaucoup plus aigu au-delà de 27°C. Sa hauteur au maximum augmente avec la température dans les deux cas. Dans le domaine 18-27°C le pic présente une forme intermédiaire. Ceci montre clairement que pour une valeur donnée de t_{max} les cinétiques de formation séparée des hydrates hexagonaux dans leurs domaines respectifs diffèrent très nettement : la vitesse de formation de $CaO.Al_2O_3.10\,H_2O$ est beaucoup plus faible à $\theta < 18°C$ que celle de formation de $CaO.Al_2O_3.8\,H_2O$ à $\theta > 27°C$. Par ailleurs les variations de t_{max} avec la température sont beaucoup plus importantes pour la formation du deuxième hydrate que pour le premier.

(3) La granulométrie de l'échantillon ne semble pas avoir de rôle prépondérant si ce n'est dans le domaine de formation de $CaO.Al_2O_3.10\,H_2O$ où les grains les plus fins seraient moins réactifs que les grains de dimension plus élevée.

En conclusion, au cours de l'hydratation de l'aluminate monocalcique, la cinétique de formation des aluminates hydratés hexagonaux est très nettement affectée par les variations de la température. Les résultats obtenus par calorimétrie isotherme permettent de définir les domaines de températures dans lesquels ces hydrates se forment séparément ou simultanément.

(*) Remise le 15 septembre 1980.

[1] V. S. Ramachandran et R. F. Feldman, *Cem. and Concr. Res.*, 3, 1973, p. 729.

[2] A. Neville, *Il Cemento*, 75, 1978, p. 291.

[3] P. Galtier, B. Guilhot, M. Murat, A. Bachiorrini et A. Negro, *7e Congrès international de Chimie des Ciments*, Paris, 1980, Septima, vol. II, p. 11-214.

[4] J. H. Welch et H. F. W. Taylor, *The Chemistry of Cements*, Academic Press, London and New York, 1, 1964, p. 55.

[5] A. Negro, L. Cussino et A. Bachiorrini, *Il Cemento*, 75, 1978, p. 285.

[6] C. M. George, *Bull. Soc. fr. Ceram.*, 123, 1979, p. 37.

[7] K. Mishima, *4e Congrès international de Chimie des Ciments*, Tokyo, 1968, Supplementary Paper III.88, p. 167.

[8] V. S. Bobrov et G. I. Zaldat, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Neorg. Mater.*, 9, 1973, p. 1986.

M. M. : *Laboratoire de Chimie Physique appliquée et d'Environnement, I.N.S.A. de Lyon*, Bât. 404, 20, *avenue Albert-Einstein*, 69621 *Villeurbanne*;

P. G. et B. G. : *Laboratoire de Chimie-Physique, École nationale supérieure des Mines de Saint-Étienne*, 158 bis, *cours Fauriel*, 42000 *Saint-Étienne*;

A. N. : *Politecnico de Turin, Istituto di Chimica Generale ed Applicata, Castello del Valentino, Viale Mattioli*, 39, 10125 *Torino, Italie*.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Deux nouvelles synthèses du P-chlorométhylstyrène*. Note (*) de **Jean-Pierre Montheard** et **Marcel Camps**, transmise par Pierre Sigwalt.

Deux nouvelles synthèses du *p*-chlorométhylstyrène sont décrites; l'une utilise la téréphtaldéhyde comme produit de départ, l'autre s'effectue à partir de la *p*-bromoacétophénone.

Two new synthesis of p-chloromethylstyrene are given; the first uses terephtaldehyde as starting product, the other is done with p-bromoacetophenone.

Dans le domaine de la chimie macromoléculaire, un intérêt croissant existe en faveur du polyparachlorométhylstyrène, en raison des applications possibles de ce matériau : résines échangeuses d'ions [1], membranes semi-poreuses [2], sels d'ammonium obtenus par action d'amines sur le polymère [3]...

La préparation de ce produit peut être effectuée par chlorométhylation du polystyrène [4]; cependant, l'inconvénient de cette méthode est de fournir un composé incomplètement chlorométhylé dont la structure dépend des conditions opératoires.

C'est pour éviter ces inconvénients que nous avons jugé préférable de réaliser la synthèse du polymère à partir du *p*-chlorométhylstyrène.

Les préparations de cet hydrocarbure peuvent être classées en deux catégories : la première comprend essentiellement les réactions de chlorométhylation de divers dérivés aromatiques, la deuxième utilise des voies de synthèses indirectes.

Les réactions de chlorométhylation ont été entreprises avec le chloro-2 éthylbenzène [5] ou le bromo-2 éthylbenzène [6]; cette réaction n'est toutefois pas sélective et conduit à des mélanges d'isomères ortho et para qui peuvent être séparés par cristallisation fractionnée.

La chlorométhylation du styrène, en *p*-chlorométhylstyrène, bien que publiée à deux reprises ([7], [8]), n'est pas possible, seul le chlorure de cinnamyle est caractérisé [9].

Deux voies de synthèses ont été proposées : l'une consiste à chlorer le paratoluonitrile [10] en *p*-chlorométhylbenzonitrile, oxyder le nitrile en aldéhyde, condenser l'iodure de méthylmagnésium et déshydrater l'alcool; l'autre fait appel à la chloration du *p*-méthyléthylbenzène, qui, par des réactions diverses de substitutions conduit, en cinq étapes, à l'hydrocarbure souhaité [11].

Nous proposons deux voies de synthèses simples du *p*-chlorométhylstyrène pur à partir de réactifs commerciaux.

A. Avec le téréphtaldéhyde, nous condensons l'acide malonique, pour obtenir l'acide *p*-formyl cinnamique II, qui est facilement décarboxylé par chauffage en *p*-formylstyrène III [12].

I	II	III	IV	V
CHO / C_6H_4 / CHO	CH=CHCOOH / C_6H_4 / CHO	$CH=CH_2$ / C_6H_4 / CHO	$CH=CH_2$ / C_6H_4 / CH_2OH	$CH=CH_2$ / C_6H_4 / CH_2Cl

La réduction de l'aldéhyde III par l'hydrure double de lithium et d'aluminium est faite avec un rendement quantitatif; la chloration de l'alcool IV en hydrocarbure V a été réalisée par le mélange de triphénylphosphine et de tétrachlorure de carbone [13]; l'emploi du chlorure de thionyle, réactif habituel de chloration est à éviter, l'acide chlorydrique libéré étant susceptible de réagir sur la double liaison de l'alcène. Le rendement global de préparation est de 40 % à partir du *p*-formylstyrène.

B. A partir de la *p*-chlorométhylacétophénone VI, dont nous avons réalisé la synthèse en vue de préparer le *p*-chlorométhyl α-acétoxystyrène [14], nous obtenons très rapidement l'hydrocarbure V par simple réduction (borohydrure de sodium), suivie de déshydratation.

$COCH_3$ — VI (CH_2Cl) ; $H-C(OH)-CH_3$ — VII (CH_2Cl) ; $CH=CH_2$ — V (CH_2Cl)

Les données spectrales de l'hydrocarbure V sont identiques à celles données par la littérature [6].

Ces préparations ont été entreprises en vue de l'étude comparative des propriétés diélectriques des copolymères acétoxystyrène-chlorométhylstyrène (ortho + para, produit commercial) et α-acétoxystyrène *p*-chlorométhylstyrène. Ces résultats feront l'objet d'une prochaine publication.

CARACTÉRISTIQUES SPECTRALES DES PRODUITS OBTENUS. — Alcool IV (*p*-hydroxyméthylstyrène).

Infrarouge (liquide) : $3\,600\,cm^{-1}$ (OH), $3\,010\,cm^{-1}$ ($CH=CH_2$).

RMN : pic aromatique $7{,}10.10^{-6}$.

$CH=CH_2$: quadruplets 6,90 et $6{,}40.10^{-6}$, 5,20 et $5{,}70.10^{-6}$.

CH_2OH : singulet $4{,}40.10^{-6}$.

p-chlorométhylstyrène V.

RMN : pic aromatique $7{,}3.10^{-6}$.

Quadruplet centré à $6{,}35\text{-}6{,}85.10^{-6}$ ($CH=CH_2$).

Singulet $4{,}35.10^{-6}$ (CH_2Cl).

(*) Reçue le 17 juillet 1980, acceptée le 15 septembre 1980.

[1] K. W. PEPPER, H. M. PAISLER et M. A. YOUNG, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 4097.

[2] M. NEGRE, M. BARTHOLIN et A. GUYOT, *Angew. Macromol. chem.*, 80, 1979, p. 19.

[3] Z. JANOVIC et K. SARIC, *Croat. Chem. Acta*, 51, (1), 1978, p. 93.

[4] G. Z. ESIPOV, L. A. DEREVYANKO, V. P. MAKRIDIN, R. G. RAKHUBA et K. L. POPLAVSKII, *Vysokomol. Soedin.*, série B, 12, (4), 1970, p. 274; *Chem. Abst.*, 73 : 35847 *r*.

[5] J. G. ABRAMO et E. C. CHAPIN, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 2671.

[6] S. KONDO, T. OHTSUKA, K. OGURA et K. TSUDA, *J. Macromol. Sc. Chem.*, A 13, (6), 1979, p. 767.

[7] C. H. BAMFORD et H. LINDSAY, *Polymer*, 14, 1973, p. 330.

[8] HONG, SUNG IL, JEON et DONG WON, *Hanguk Sumyu Konghakhoe Chi*, 16, (3), 1979, p. 139; *Chem. Abst.*, 92 : 59265 *t*.

[9] J. STAMBERG, O. WICHTERLE et D. DOSKOCILOVA, *Polymer*, 15, 1974, p. 323.

[10] C. L. ARCUS et N. S. SALOMONS, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 1515.

[11] R. ARSHADY, G. W. KENNER et A. LEDWITH, *Makromol. Chem.*, 177, 1976, p. 2911.
[12] R. H. WILEY et P. H. HOBSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 2429.
[13] J. G. CALZADA et J. HOOZ, *Organic Synthesis*, New York, London, Sydney, Toronto, 54, 1974, p. 63.
[14] J. P. MONTHEARD et M. CAMPS, *Makromol. Chem.* (sous presse).

Laboratoire de Chimie organique et macromoléculaire, U.E.R. de Sciences,
23, rue du Docteur P. Michelon, 42023 Saint-Étienne.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Modélisation de la pervaporation de mélanges binaires butadiène-1.3-isobutène à travers des copolymères butadiène-1.3-acrylonitrile.* Note (*) de **Francis Vasse, Christian Larchet, Gérard Bulvestre** et **Michel Guillou**, transmise par Gaston Charlot.

Le processus de pervaporation de mélanges binaires butadiène-1.3-isobutène à travers des copolymères butadiène-1.3-acrylonitrile est considéré comme résultant à la fois d'un processus de sorption et d'un mécanisme diffusionnel. L'évolution de la diffusivité, en fonction du gonflement permet d'interpréter, selon le modèle de Long, les travaux effectués sur le mélange binaire et d'élaborer un modèle de comportement prévisionnel des mélanges à partir de celui des composés purs et des résultats de sorption. L'évolution de ce modèle avec la température est prévisible en fonction des énergies d'activation.

Pervaporating process of 1,3-butadiene-isobutene mixtures through 1,3-butadiene-acrylonitrile polymer membranes involves simultaneously sorption-desorption and diffusionnal mechanisms. The diffusivity evolution with swelling and the pure compounds behaviour knowledges, along with sorption measurements, allow a previsional modelling of binary mixtures pervaporation. Its temperature dependence is also established.

INTRODUCTION. — Dans le but d'interpréter les résultats obtenus lors de la pervaporation du butadiène-1.3 et de l'isobutène à travers un copolymère butadiène-1.3-acrylonitrile, le processus de pervaporation est scindé en trois étapes : sorption à l'interface amont, diffusion au sein de l'élastomère et désorption à l'interface aval [1]. Le comportement des corps purs vis-à-vis du polymère a été précédemment étudié ([1], [2]). A l'aide des résultats acquis nous nous proposons d'élaborer un modèle prévisionnel de comportement des mélanges lors de la pervaporation. Les dispositifs expérimentaux et conditions de mesures sont identiques aux précédents [2].

SORPTION DES MÉLANGES. — En référence à la figure 1, un modèle mathématique simple exprime la concentration globale du mélange dans l'élastomère en fonction de x, titre massique du butadiène-1.3 dans le liquide :

$$C=C_{0.1}.x+C_{0.2}.(1-x)+\Delta C.x.(1-x), \qquad (1)$$

$C_{0.1}$ et $C_{0.2}$ sont les concentrations des solutés dans une membrane placée au contact des produits purs; ΔC traduit l'écart avec l'idéalité de dissolution. Si $\Delta C=0$ les mélanges suivent la relation de Krewinghaus [3]; dans notre cas $\Delta C=0{,}072\ g/cm^3$ [4]. La sélectivité de séparation lors de la dissolution se définit comme suit :

$$\alpha_S=\frac{x'.(1-x)}{x.(1-x')}, \qquad (2)$$

où x et x' représentent les titres massiques en butadiène-1.3 de part et d'autre de l'interface amont. Sa valeur expérimentale est de $1{,}55\pm0{,}1$. La sélectivité de dissolution idéale, rapport entre les concentrations mesurées des corps purs $C_{0,1}$ et $C_{0,2}$ dans la membrane [5] est égale à 2,4. Dans l'intervalle étudié il existe donc un écart notable avec l'idéalité de dissolution. La déviation est encore plus importante si l'on considère l'évolution en fonction du titre en butadiène-1.3 dans la membrane. En particulier l'adjonction de butadiène-1.3 sous de faibles teneurs à de l'isobutène ne modifie pas la concentration globale dans les proportions attendues. Apparaît ici la confirmation de l'hypothèse d'une contraction du volume libre à l'intérieur de l'élastomère lorsque le titre en butadiène-1.3 est faible. Cette contraction, déjà mise en évidence lors de travaux précédents [1], traduit l'affinité du polymère pour ce composé.

ÉTUDE DES FLUX À TEMPÉRATURE CONSTANTE. — L'étude des composés purs a montré que ceux-ci suivent le modèle de Long [2]. Par ailleurs, pour une même concentration, c'est-à-dire dans le cas des composés étudiés pour un même gonflement, nous admettrons que les coefficients de diffusion sont peu différents, ce qui est vérifié lorsque la fraction massique des solutés est importante. En outre, dans le cas des mélanges, nous supposerons que le coefficient de diffusion suit aussi le modèle de Long :

$$D = D_0 \exp(\overline{K}.C), \tag{3}$$

où C est la concentration du mélange dans l'élastomère, D_0 la moyenne des coefficients de diffusion des composés dans le polymère sec et $\overline{K}$ l'effet plastifiant du mélange. Aptel [5] en a

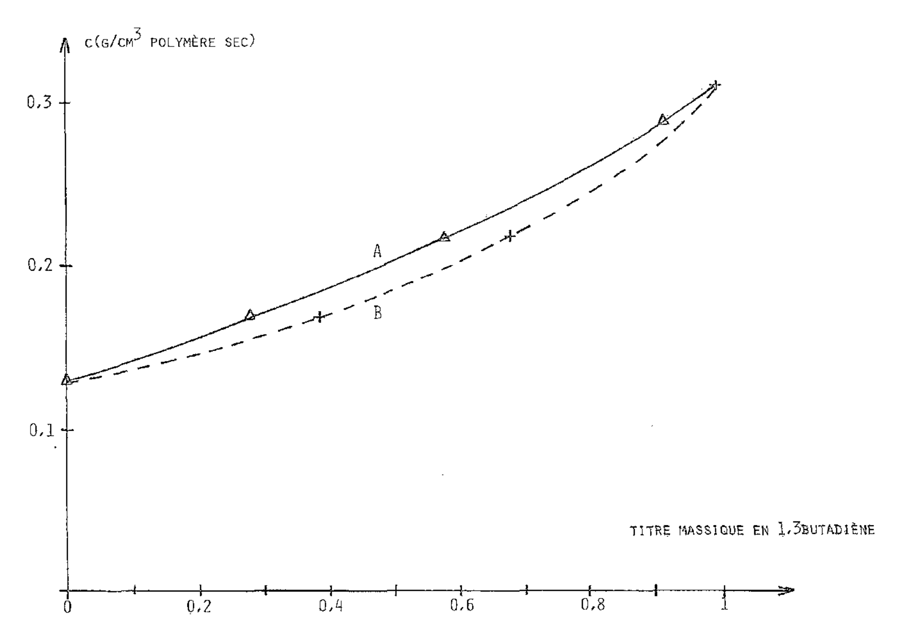


Fig. 1. — Évolution à 22°C de la concentration du mélange binaire en fonction du titre massique en butadiène-1.3 dans le liquide (courbe A) et dans la membrane (courbe B).

déduit, pour la pervaporation sous pression en aval réduite, la relation exprimant le produit du flux et de l'épaisseur de membrane :

$$F.l = \frac{D_0}{\overline{K}}.\exp(\overline{K}.C). \tag{4}$$

Or C suit la relation (1) et les coefficients $\overline{K}$ sont sensiblement égaux pour les deux composés d'où :

$$F.l = \frac{D_0}{\overline{K}}.\exp\{\overline{K}.[C_{0.1}.x + C_{0.2}.(1-x) + \Delta C.x.(1-x)]\}, \tag{5}$$

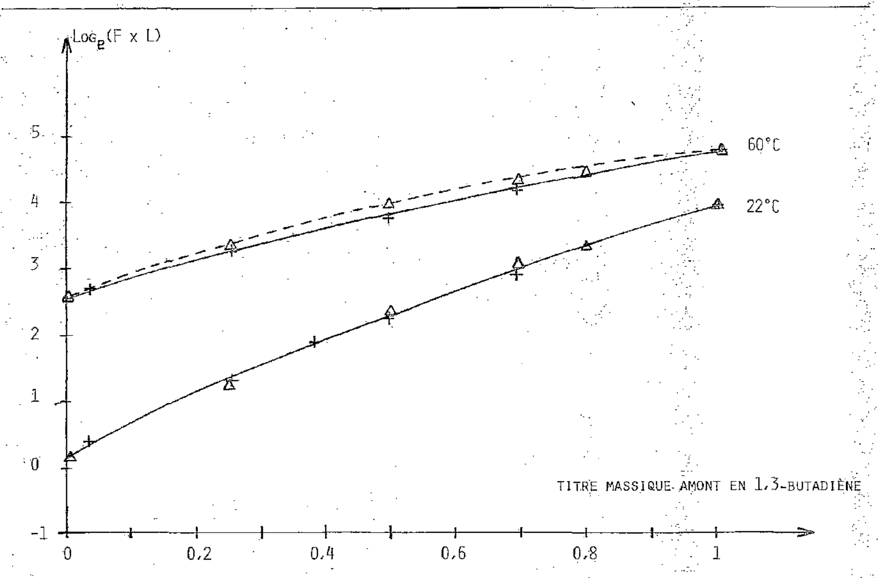


Fig. 2. — Vérification du modèle d'évolution du produit flux-épaisseur (µm.kg/h.m^2) en fonction du titre massique en butadiène-1.3 en amont de la membrane. Δ, modèle; +, expérience.

Q_1 et Q_2, produits flux-épaisseur des composés purs, s'expriment par :

(6) $$Q_1 = \frac{D_{0,1}}{\overline{K}}.\exp(\overline{K}.C_1) \quad \text{pour le butadiène-1.3,}$$

(7) $$Q_2 = \frac{D_{0,2}}{\overline{K}}.\exp(\overline{K}.C_2) \quad \text{pour l'isobutène.}$$

Si l'on pose :

(8) $$D_0 = x.D_{0,1} + (1-x).D_{0,2},$$

l'expression du flux est :

(9) $$F.l = \left[x.\left(\frac{D_{0,1}}{D_{0,2}}\right)^{1-x} + (1-x).\left(\frac{D_{0,2}}{D_{0,1}}\right)^{x}\right].Q_1^x.Q_2^{1-x}.\exp[\overline{K}.\Delta C.x.(1-x)].$$

Lors de cette étude la fonction relative aux coefficients de diffusion dans le polymère sec ne s'écarte pas de l'unité de plus de 5 %, quelle que soit la valeur de x. Il vient alors :

(10) $$F.l = Q_1^x.Q_2^{1-x}.\exp[\overline{K}.\Delta C.x.(1-x)].$$

Lorsque $\Delta C = 0$ cette relation est identique à celle que Kuzniecow et Molussow [6] appliquent au binaire eau-alcool. Pour effectuer le calcul numérique relatif au modèle, nous avons supposé qu'aux concentrations supérieures à 0,13 g/cm^3 la constante $\overline{K}$ est une moyenne entre la constante relative à l'isobutène et celle relative au butadiène-1.3 soit $\overline{K} = 19$. Cette hypothèse est justifiée par le fait qu'aux forts gonflements l'élastomère a un

comportement identique vis-à-vis de toute espèce diffusante. A 22°C le modèle correspond bien avec la réalité (*fig.* 2) lorsque la séparation met en jeu des espèces dont les effets plastifiants sont similaires.

ÉVOLUTION DES FLUX EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE. — Nous avons déjà remarqué que le mélange butadiène-1.3-isobutène se comporte idéalement vis-à-vis de l'énergie d'activation de diffusion [1]. Nous en déduisons le modèle suivant :

$$Q(T)=Q(T_0).\exp\left[\frac{t_1.x.E_1+t_2.(1-x).E_2}{R}.\left(\frac{1}{T_0}-\frac{1}{T}\right)\right], \qquad (11)$$

où E_1 et E_2 représentent les énergies d'activation de diffusion des composés purs, t_1 et t_2 les coefficients de partage supposés indépendants de la température, définis comme les rapports des titres dans la membrane et dans le liquide. Il s'en déduit à l'aide de la relation (10) et en supposant le produit $\overline{K}.\Delta C$ indépendant de la température :

$$F.l=Q_1^x(T_0).Q_2^{1-x}(T_0).\{\exp[\overline{K}.\Delta C.x.(1-x)]\} \times\exp\left[\frac{t_1.x.E_1+t_2.(1-x).E_2}{R}.\left(\frac{1}{T_0}-\frac{1}{T}\right)\right]. \qquad (12)$$

Le faible écart constaté à 60°C sur la figure 2 entre le modèle et la réalité s'explique par une évolution des paramètres t_1, t_2, $\overline{K}$ et ΔC en fonction de la température. Il est probable que t_1 et t_2 se rapprochent de l'unité lorsque la température augmente.

CONCLUSION. — Dans le cas de la pervaporation séparative du binaire isobutène-butadiène-1.3, l'exploitation, selon le modèle de Long, de l'évolution de la diffusivité en fonction du gonflement et des mesures de sorption nous ont permis d'élaborer un modèle prévoyant le comportement des mélanges à partir de celui des composés purs. Il est ainsi possible de prévoir la valeur du flux obtenu lors de la séparation, de même que l'évolution de ce dernier en fonction de la température.

(*) Remise le 7 juillet 1980, acceptée le 15 septembre 1980.

[1] F. VASSE, J. P. BRUN et M. GUILLOU, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 1073.
[2] F. VASSE, J. P. BRUN, G. BULVESTRE et M. GUILLOU, *Comptes rendus*, 281, série C, 1975, p. 995.
[3] KREWINGHAUS, *Ph. D. Thesis*, M.I.T., Cambridge, Mass., 1966.
[4] F. VASSE, *Thèse*, Paris-VI, 1974.
[5] P. APTEL, *Thèse*, Nancy, 1972.
[6] W. W. KUZNIECOW et W. A. MOLUSSOW, *Chem. Promyszl*, 39, 1963, p. 62.

Laboratoire de Thermodynamique et d'Électrochimie des Matériaux,
Université Paris-Val-de-Marne, 94010 *Créteil Cedex.*

CHIMIE DE COORDINATION. — *Les perchlorates anhydres de nickel(II) et de palladium(II) et leurs complexes d'addition avec le trioxyde de chlore*. Note (*) de **Moncef Chaabouni, Jean-Louis Pascal** et **Jacqueline Potier**, présentée par Fernand Gallais.

L'action du trioxyde de chlore sur $NiCl_2$ et $PdCl_2$ nous a permis d'isoler quatre nouveaux perchlorates anhydres $Ni(ClO_4)_2$, $(ClO_2)Ni(ClO_4)_3$, $Pd(ClO_4)_2$, $ClO_2Pd(ClO_4)_3$. Dans tous ces complexes le groupe ClO_4 est lié au métal. Dans $Ni(ClO_4)_2$ le métal est dans un environnement octaèdrique dans lequel on relève simultanément la présence de groupes (ClO_4) fortement engagés et faiblement engagés.

Reaction of chlorine trioxide on $NiCl_2$ and $PdCl_2$ gives four new anhydrous perchlorate: $Ni(ClO_4)_2$, $ClO_2Ni(ClO_4)_3$, $Pd(ClO_4)_2$, $ClO_2Pd(ClO_4)_3$. In all theses complexes ClO_4 groups are bonded to the metal. In $Ni(ClO_4)_2$, Ni is an octahedral surrounding in which strongly bonded (ClO_4) and weakly bonded (ClO_4) can be distinguished.

Dans le cadre des recherches développées sur le ligand (ClO_4) [1] nous avons préparé deux nouvelles séries de composés : celle du nickel II et celle du palladium II. Il était intéressant d'aborder ces deux éléments simultanément puisque appartenant tous deux à la même colonne des éléments d^8 caractérisée par les propriétés catalytiques des éléments qu'elle contient.

Jusqu'à ce jour, n'étaient bien connus que des complexes solvatés dans lesquels le métal est lié à l'eau, ou à une base organique [2]. Cependant alors que les premiers résultats concernant ce travail étaient donnés [3], Rosolovskii et coll. préparaient Cs, $RbNi(ClO_4)_3$ et $Ni(ClO_4)_2$ ⊥, ce dernier avait déjà été obtenu par Le Borgne et coll. [4].

SYNTHÈSE ET DONNÉES ANALYTIQUES. — La synthèse des perchlorates de nickel et de palladium est réalisée selon une méthode déjà décrite [1]. Elle repose sur l'aptitude du perchlorate de chloryle à substituer par étapes le ligand ClO_4 au chlore :

$$MCl_x+(x+y)\,Cl_2O_6 \rightarrow \underset{(I)}{(ClO_2)_y M(ClO_4)_{x+y}} + \underset{y\leqq 2}{(x+y)\,ClO_2} + \frac{x}{2}\,Cl_2.$$

La décomposition thermique ménagée de [I] conduit à $M(ClO_4)_x$.

Quatre composés solides ont été isolés au cours de ce travail. Les données analytiques sont les suivantes :

		% calculé			% trouvé		
	Couleur	M	ClO_4^-	ClO_2^+	M	ClO_4^-	ClO_2^+
$Ni(ClO_4)_2$	Jaune	22,8	77,2	–	22,5	77,5	–
$(ClO_2)Ni(ClO_4)_3$	Orange	13,8	70,2	16,0	13,8	69,9	16,2
$Pd(ClO_4)_2$	Brun clair	34,8	65,2	–	34,8	66,6	–
$(ClO_2)Pd(ClO_4)_3$	Brun foncé	22,5	63,2	14,3	22,5	60,5	12,3

Les trois premiers complexes sont stables indéfiniment en tubes scellés à température ambiante. Par thermogravimétrie, on a montré que $(ClO_2)Ni(ClO_4)_3$ se décomposait à 80°C en donnant $Ni(ClO_4)_2$, notons aussi que $(ClO_2)Pd(ClO_4)_3$ se décompose à température ambiante au bout de 2 ou 3 jours.

On a classiquement enregistré les spectres infrarouges de ces composés sur un Perkin Elmer 180. Seuls les spectres Raman des complexes du nickel ont pu être réalisés (spectromètre Dilor, Laser Spectra Physic 5 145 Å, 80 mW). Les complexes du palladium

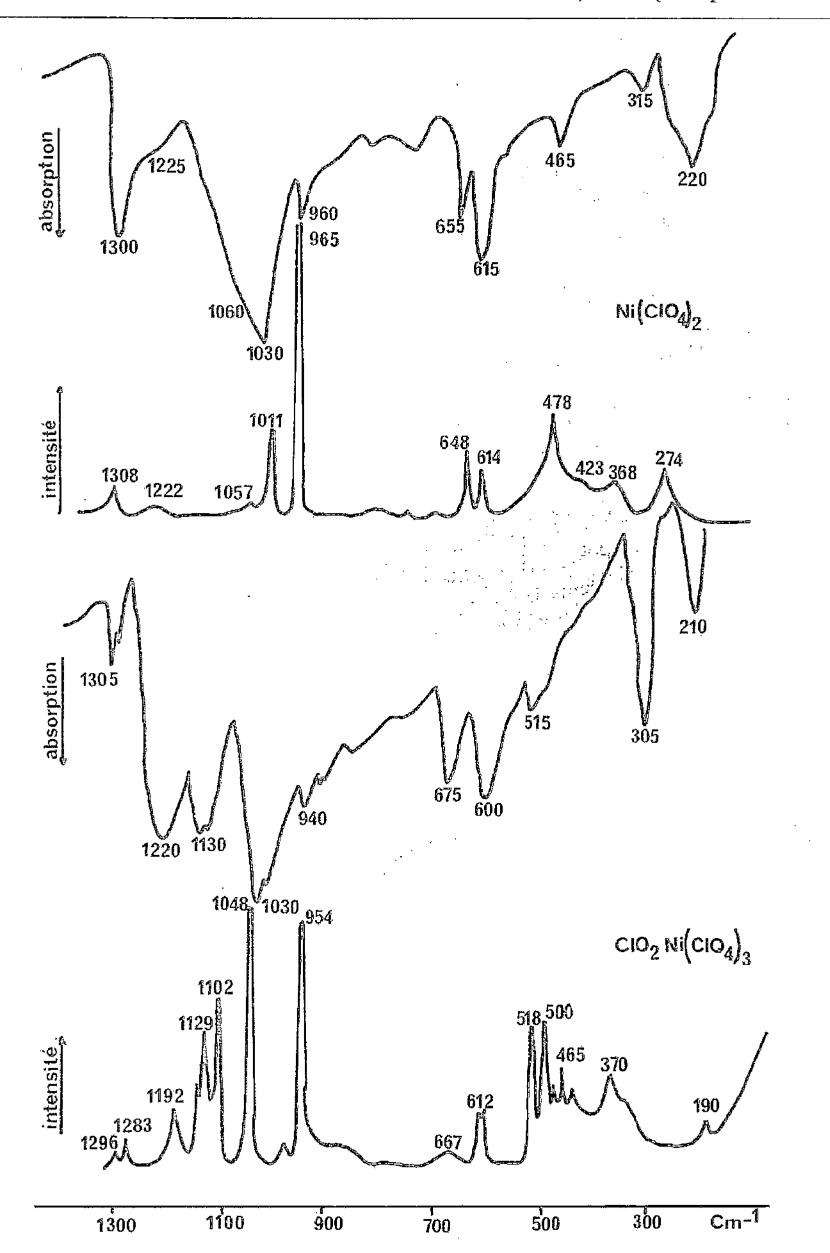


Fig. 1. — Spectres infrarouges (absorption) et Raman (intensité) des perchlorates de nickel.

trop sombres, ne donnent aucun spectre exploitable. Pour les complexes du nickel, on a, en outre, effectué des mesures de magnétisme sur une balance de Gouy et enregistré les spectres électroniques des complexes solides par réflectance diffuse sur un Beckman BK 2A.

ANALYSE STRUCTURALE. — L'ensemble des spectres de vibration obtenus est donné sur les figures 1 et 2. Les sels de chloryle (ClO_2^+) sont caractérisés en infrarouge par la présence d'un doublet à 1300 cm^{-1} (ν_{as}) et d'une bande vers 515 cm^{-1} (δ) en Raman on remarque essentiellement une raie intense à 1048 cm^{-1} (ν_s) [1].

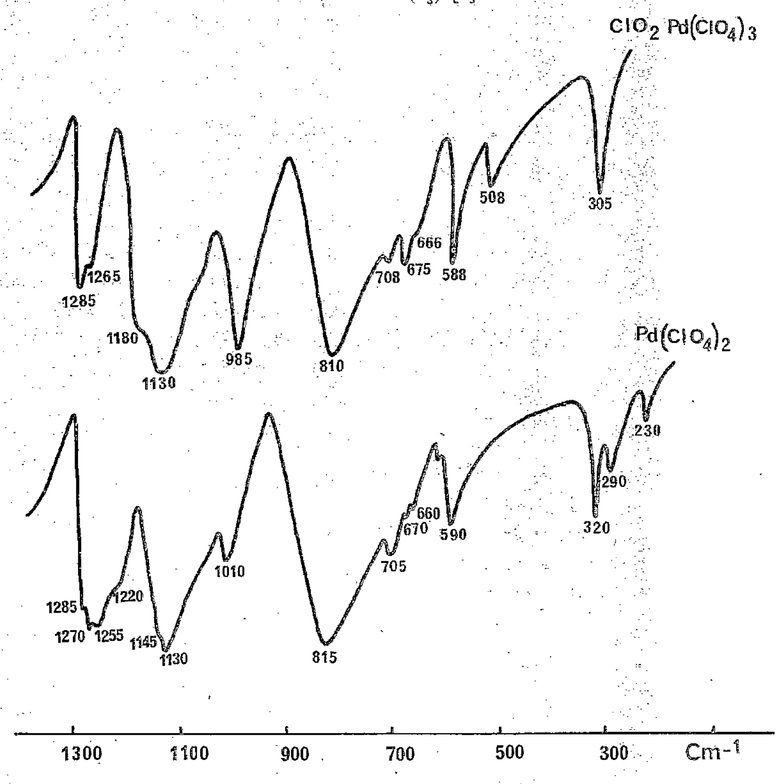


Fig. 2. — Spectres infrarouges des perchlorates de palladium.

Dans tous les complexes isolés les fréquences et le nombre de bandes relevées entre 800 et 1300 cm^{-1} indiquent que le groupe ClO_4 est lié au métal.

Sans faire une analyse très poussée on peut écrire que dans les perchlorato métallates, les bandes à 1220 et 1130 cm^{-1} d'une part et 1180 et 1130 cm^{-1} d'autre part pour Ni et Pd, représentent respectivement les vibrations de valence ν_{as} et ν_s des liaisons ClO terminales d'un groupe ClO_4 bidentate. Tandis qu'à 1030 et 960 cm^{-1} d'une part 985 et 820 cm^{-1}, d'autre part pour Ni et Pd on retrouve les vibrations de valence ν_{as} et ν_s des liaisons Cl—O liées au métal.

Il convient de penser que les fréquences particulièrement basses relevées pour les complexes du palladium peuvent être significatives de la présence de groupes (ClO_4) en pont comme cela a été noté dans $(ClO_2)Fe_2(ClO_4)_7$ [1]. Ceci conduit à admettre la formation de polymères.

Quoi qu'il en soit, le plus important est de retenir l'existence de groupes bidentates; les stœchiométries relevées ; un métal pour trois perchlorates bidentates sont en faveur d'un

environnement octaédrique du métal. Pour les perchlorato métals, des faits similaires sont notés sur les spectres.

Cependant, pour $Ni(ClO_4)_2$, on remarque au niveau des vibrations de valence un comportement jamais rencontré parmi la série de composés déjà étudiés [1].

On relève des intensités et fréquences des bandes et raies respectivement à 960 et 1 060 cm^{-1} caractéristique d'un *perchlorate faiblement engagé et simultanément* à 1 300 et 1 225 cm^{-1} des bandes et raies pouvant décrire les vibrations ClO terminales d'un *perchlorate fortement engagé.*

Afin d'améliorer nos connaissances, nous avons effectué des mesures physiques complémentaires pour déterminer l'environnement du métal dans $Ni(ClO_4)_2$.

Une mesure de magnétisme indique que le composé est paramagnétique (χ_M Corr. = 3 093, 28.10^{-6} Cgsu, μ eff Corr = 2,8 μ_B). Le nickel n'est donc pas dans un environnement plan carré. Les spectres électroniques présentent trois domaines d'absorption 6 900, 11 900 et 22 600 cm^{-1} caractéristique d'un environnement octaédrique du métal. Ce fait n'est pas surprenant puisque le nickel présente un tel environnement dans $NiCl_2$ [5] et $Ni(SO_3F)_2$ [6]. Ce résultat conduit à envisager une structure polymère pour $Ni(ClO_4)_2$. Il est séduisant de se référer à la structure trouvée pour le bisacetylacétonate de nickel par Bullen et coll. [7]. Ce complexe est un trimère. Le métal est dans un environnement octaédrique. Deux types de ligands y figurent : deux bidentates terminaux classiques liés fortement au métal, quatre bidentates en pont dont deux oxygènes sont en interaction simultanément avec deux atomes de nickel, et qui, de ce fait, sont plus faiblement engagés.

Ceci conduit pour $Ni(ClO_4)_2$ aux attributions suivantes pour les vibrations de valence :

— perchlorate faiblement engagé : 960, 1 060 cm^{-1};

— perchlorate fortement engagé : 965, 1 011 ou 1 030, 1 225, 1 300 cm^{-1}.

L'état actuel de nos connaissances ne nous permet pas d'aller plus loin dans nos interprétations.

(*) Remise le 28 juillet 1980, acceptée le 15 septembre 1980.

[1] J. L. PASCAL, *Thèse*, Montpellier, 1978; M. CHAABOUNI, *Thèse*, Montpellier, 1979; M. CHAABOUNI, J. L. PASCAL, A. C. PAVIA, J. POTIER et A. POTIER, *J. Chem. Res.*, 3, 1977, p. 80; *J. Chem. Phys.*, 74, 1977, p. 1083; *Comptes rendus*, 287, série C, 1978, p. 419; M. CHAABOUNI, T. CHAUSSE, J. L. PASCAL, J. POTIER, *J. Chem. Res. S*, 3, 1980, p. 72; C. BELIN, M. CHAABOUNI, J. L. PASCAL, J. POTIER et J. ROZIÈRE, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1980, p. 105.

[2] J. C. SCHUMACHER, *Perchlorates*, Reinhold, New York, 1960; B. J. HATHAWAY et A. E. UNDERHILL, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 3091; P. MADAULE-AUBRY, W. R. BUSING et G. M. BROWN, *Acta Cryst.*, B 24, 1968, p. 754.

[3] M. CHAABOUNI, J. L. PASCAL et J. POTIER, *Congrès des Chimistes arabes*, Badgad, Irak, février 1980.

[4] S. V. LOGINOV, Z. K. NIKITINA et V. Ya. ROSOLOVSKII, *Zuhr. Neorg. Khimii*, 25, 1980, p. 1009; G. LE BORGNE et D. WEIGEL, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1972, p. 3081.

[5] A. F. WELLS, *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, 4e éd., 1975.

[6] D. A. EDWARDS, M. J. STIFF et A. A. WOOLF, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 3, 1967, p. 427.

[7] G. J. BULLEN, R. MASON et P. PAULING, *Inorg. Chem.*, 4, 1965, p. 456.

M. C. : *Faculté des Sciences et Techniques de Sfax, Sfax, Tunisie.*

J.-L. P. et J. P. : *Laboratoire des Acides minéraux, U.S.T.L., place Eugène-Bataillon*, 34060 *Montpellier Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE BIOLOGIQUE. — *Réduction de porphyrines et de bis-porphyrines de manganèse III induite thermiquement par des « clusters » tétranucléaires à liaisons fer-soufre*. Note (*) de **Pierre Krausz, Philippe Maillard, Serge Gaspard** et **Charles Giannotti**, transmise par Pierre Potier.

L'étude de la réaction de la porphyrine : $ClMn^{III}TPP$ et de la bis-porphyrine : $ClMn^{III}TPP$ o. O $(CH_2)_3$O o $TPPMn^{III}Cl$ par le complexe $[Fe_4S_4(SnPr)_4]^{2-}$ a conduit à mettre en évidence, pour la première fois, la réduction de la porphyrine par le « cluster ». Compte tenu des potentiels d'oxydoréduction des différents réactifs et de l'apparition d'un signal de résonance paramagnétique électronique (RPE) à $g_{moy} = 2{,}052$, nous suggérons la formation de l'intermédiaire $[Fe_4S_4(SnPr)_4]^{3-}$. La lumière visible ne modifie pas cette réaction.

We have studied the possible reduction of $ClMn^{III}TPP$ and the bis-porphyrin $ClMn^{III}TPP$o $O(CH_2)_3O$o $TPPMn^{III}Cl$ by the complex $[Fe_4S_4(SnPr)_4]^{2-}$. We have demonstrated the reduction of this porphyrin by this cluster for the first time. Considering the redox potentials of the different compounds reacting, and also the appearance of an ESR signal with a g_{av} value of 2.052 we suggest the formation of $[Fe_4S_4(SnPr)_4]^{3-}$ as an intermediate. The use of visible light do not affect this reaction.

L'étude des complexes du manganèse, et particulièrement les mono et bis-porphyrines de ce métal est intéressante à plus d'un titre :

— le manganèse joue un rôle fondamental dans de nombreux systèmes biologiques; il est impliqué dans le photosystème II du processus photosynthétique ([1], [2]) et il catalyse la décomposition *in vivo* de peroxydes [3];

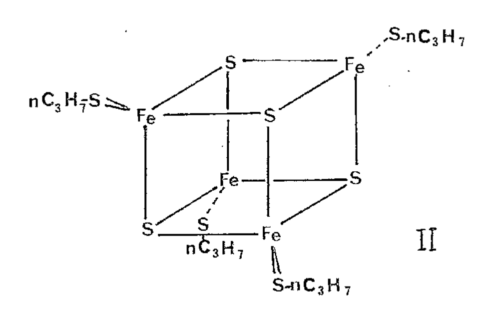
I

— des travaux récents [4] ont mis en lumière le rôle catalytique des porphyrines de manganèse III lors de l'oxydation de composés insaturés.

La préparation et l'étude des propriétés oxydoréductrices de composés modèles de ces porphyrines constituent donc une étape importante pour la compréhension de ces phénomènes. Au cours du présent travail, la réduction de la tétraphényl porphyrine de manganèse III : $ClMn^{III}TPP$ et de la bis-porphyrine mono ponté $ClMn^{III}TPP$o $O(CH_2)_3O$o $TPPMn^{III}Cl$ (I) par des « clusters » à liaisons fer-soufre (II) est

étudiée. Ces derniers composés sont connus pour être des modèles des agents de transfert d'électrons en milieu biologique notamment lors de la photosynthèse [5] ou lors de la réduction spécifique de l'azote moléculaire [6].

Il est connu que la tétraphényl porphyrine de manganèse III se réduit au niveau du métal en manganèse II par l'action d'un réducteur puissant tel que $NaBH_4$ [7]. La porphyrine réduite est paramagnétique et peut être mise en évidence par l'apparition à basse température (110 K) d'un signal RPE caractérisé par deux sextuplets ayant un facteur $g_\perp = 5{,}6$ et un facteur $g_{//} \simeq 2$ de faible intensité [8]. Dans des conditions analogues, un signal de RPE identique est observé



avec la bis-porphyrine (I); toutefois, l'intensité de ce signal est environ deux fois supérieure à celle observée pour la monoporphyrine ce qui est en faveur de la réduction des deux atomes de manganèse présents dans ce complexe. Ces résultats sont mis à profit pour étudier la réduction, dans l'acétonitrile, de ces porphyrines par le « cluster » tétranucléaire $[Fe_4S_4$ (S-*n*-propyle)$]^{2-}$ [N (*n* propyle)$_4]_2^+$ [noté $(FeS)^{2-}$] (II) qui constitue un bon modèle de protéine à liaison fer-soufre [9]. Le spectre de RPE de la solution porphyrinique de $ClMn^{III}TPP$, en présence d'un excès de « cluster », $[FeS)^{2-}]/[ClMn^{III}TPP] = 10$ présente les caractéristiques suivantes (*fig.*) :

– un sextuplet à $g_\perp = 5{,}6$; $A_\perp = 83$ G;

– un signal à $g_{moy} = 1/3\,(g_{xx} + g_{yy} + g_{zz}) = 2{,}052$ dont les composantes sont : $g_{xx} = 1{,}953 \mp 0{,}006$; $g_{yy} = 2{,}007 \mp 0{,}007$ et $g_{zz} = 2{,}196 \mp 0{,}008$. Ces signaux disparaissent en présence d'oxygène, par contre un rayonnement visible ($\lambda > 450$ nm) ne les affecte pas.

Par analogie à ce qui est observé lors de la réduction de $ClMn^{III}TPP$ et de $ClMn^{III}TPPo\ O(CH_2)_3Oo\ TPPMn^{III}Cl$ par le $NaBH_4$, la présence d'un sextuplet à $g_\perp = 5{,}6$; $A_\perp = 83$ G lors de la réaction en présence de $(FeS)^{2-}$, montre que la réduction du Mn^{III} en Mn^{II} s'est effectuée. Le signal à $g_{//}$ du Mn^{II} est masqué par les signaux g_{xx}, g_{yy}, g_{zz} de $(FeS)^{3-}$. Les valeurs relatives des potentiels d'oxydoréduction des deux substrats (−0,12 V pour le couple $(FeS)^{2-}/FeS^{1-}$ [10] et −0,23 V pour le couple Mn^{II}/Mn^{III} [11] rendent thermodynamiquement impossible le transfert direct d'un électron du cluster $(FeS)^{2-}$ vers la porphyrine). Les signaux observés g_{xx}, g_{yy}, g_{zz} situés autour de $g = 2$ nous ont amené à postuler l'intervention de la forme réduite du cluster $(FeS)^{2-}$, c'est-à-dire : $(FeS)^{3-}$. Pour le vérifier nous avons fait réagir $(FeS)^{2-}$ sur un large excès de triéthylamine, ce réactif est connu comme étant capable de donner des électrons au cluster $(FeS)^{2-}$ [12] :

$$Et_3N + (FeS)^{2-} \rightarrow Et_3N^+ + (FeS)^{3-}.$$

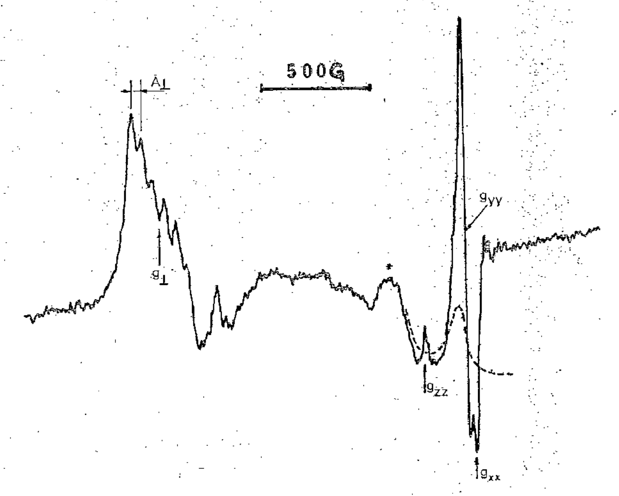
Les signaux de RPE obtenus lors de la réaction de $(FeS)^{2-}$ en présence de porphyrine de manganèse^{III} et ceux obtenus par réduction de $(FeS)^{3-}$ avec la triéthylamine sont identiques.

Le couple redox $(FeS)^{2}/(FeS)^{3-}$ ayant une valeur de −1,34 V [10], il est raisonnable de penser que les espèces $(FeS)^{3-}$ et $(FeS)^{-}$ sont impliquées dans le mécanisme de transfert d'électron entre le « cluster » et la porphyrine. Pour rendre compte de la réactivité de ce système nous proposons donc un schéma comprenant la dismutation du « cluster » comme étape initiale, suivie du transfert d'un électron de ce « cluster » réduit sur la porphyrine :

$$2(FeS)^{2-} \overset{K_1}{\rightleftarrows} (FeS)^{-}+(FeS)^{3-},$$

$$(FeS)^{3-}+ClMn^{III}TPP \overset{K_2}{\rightleftarrows} Mn^{II}TPP, Cl^{-}+(FeS)^{2-}.$$

On observe le même phénomène lors de la réduction de la bis-porphyrine (I). Cependant, le rapport des surfaces S des signaux de $(FeS)^{3-}$ et de $Mn^{II}TPPo\ O-(CH_2)_3-Oo\ Mn^{II}TPP$



Spectre de RPE entre 800 et 3 500 G obtenu après réduction de $ClMn^{III}TPP$ par $(FeS)^{2-}$ (— — —). Spectre de RPE obtenu après réduction de $ClMn^{III}TPPoO\ (CH_2)_3OoTPPPn^{III}Cl$ par $(FeS)^{2-}$ (———). Le solvant utilisé est l'acétonitrile à 110 K. Fréquence microonde 9,204 GHz, modulation 2,5 G, gain $6,3.10^5$, puissance du pont microonde 20 mW. * Signal dû à la cavité.

est dix fois supérieur à celui des surfaces des signaux de $(FeS)^{3-}$ et de $Mn^{II}TPP$ (*fig.*) soit :

$$\frac{S.FeS^{3-}}{S.Mn^{II}TPPo\ O(CH_2)_3Oo\ TPPMn^{II}}=10.\frac{S.FeS^{3-}}{S.Mn^{II}TPP}.$$

Cela peut être interprété par une augmentation du rapport des constantes d'équilibre K_1/K_2 quand on utilise un complexe bis-porphyrinique du manganèse comme accepteur.

En conclusion, nous avons montré que les porphyrines du manganèse peuvent être réduites, thermiquement, par des composés modèles de protéines à liaisons fer-soufre, et le mécanisme du transfert de l'électron fait intervenir les états d'oxydoréduction connus $(FeS)^{-}$ et $(FeS)^{3-}$ du « cluster » $(FeS)^{2-}$.

SECTION EXPÉRIMENTALE. — 1. *Réactifs*. — L'acétonitrile est distillé sur P_2O_5 et désoxygéné par barbotage d'argon pendant 15 mn.

La triéthylamine est distillée sous pression réduite sur des pastilles de potasse et aussitôt utilisée. La porphyrine du manganèse est préparée à partir de la tétraphényl porphyrine et le

métal est introduit selon la technique décrite par Adler et coll. [13]. La bis-porphyrine base libre et le « cluster » sont synthétisés comme déjà décrit ([14], [9]).

2. *Mode opératoire.* — La porphyrine (10^{-4} M) et le « cluster » (10^{-3} M) sont mis en solution dans l'acétonitrile et introduits dans un tube en quartz de 4 mm de diamètre muni d'un dispositif permettant le dégazage de la solution : qui est effectué sur une rampe à vide [15].

Les spectres sont enregistrés à 110 K.

Les valeurs trouvées pour les facteurs *g* représentent les moyennes de cinq manipulations.

(*) Remise le 4 août 1980, acceptée le 15 septembre 1980.

[1] J. H. WANG, *Accounts Chem. Res.*, 3, 1970, p. 90.

[2] J. M. OLSON, *Science*, 168, 1970, p. 438.

[3] T. YONETANI et T. ASAKURA, *J. Biol. Chem.*, 244, 1969, p. 4580.

[4] I. TABUSHI et N. KOGA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101, 1979, p. 6456.

[5] D. C. YOCH, R. P. CARITHERS et D. I. ARNON, *J. Biol. Chem.*, 252, 1977, p. 7453.

[6] W. LOVENBERG, *Iron Sulfur Proteins*, I, II, III, Academic Press, New York, London, 1973.

[7] H. KOBAYASHI et Y. YANAGAWA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 45, 1972, p. 450.

[8] C. A. REED, J. K. KOUBA, G. J. GRIMES et S. K. CHEUNG, *Inorg. Chem.*, 17, 1978, p. 2666.

[9] B. A. AVERILL, T. HERSKOVITZ, R. H. HOLM, et J. A. IBERS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 1973, p. 3523.

[10] B. V. DEPAMPHILIS, B. A. AVERILL, T. HERSKOVITZ, L. QUE Jr., et R. H. HOLM, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 1974, p. 4159.

[11] L. J. BOUCHER et H. K. GARBER, *Inorg. Chem.*, 9, 1970, p. 2644.

[12] R. B. FRANKEL, T. HERSKOVITZ, B. A. AVERILL, R. H. HOLM, P. J. KRUSIC et W. D. PHILLYS, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 58, 1974, p. 974.

[13] A. D. ADLER, F. R. LONGO, F. KAMPAS et J. KIM, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30, 1970, p. 2443.

[14] R. G. LITTLE, *J. Heterocyclic Chem.*, 15, (1978), p. 203.

[15] Le tube est ensuite introduit dans la cavité ER-400X-RL d'un spectromètre RPE Brüker ER 420 équipé d'un dispositif, à température variable B-ST 100/700, de calibration de champ B-MN 12 et d'un fréquencemètre B-A 6.

Institut de Chimie des Substances naturelles, C.N.R.S., 91190 Gif-sur-Yvette.

CHIMIE DE LA TERRE, DES OCÉANS ET DE L'ATMOSPHÈRE. — *Cinétique d'oxydation du manganèse et temps de résidence dans les eaux océaniques profondes*. Note (*) de **Jacques Boulegue**, présentée par Jean Wyart.

La cinétique d'oxydation du manganèse manganeux dissous dans l'eau de mer est autocatalytique. Les vitesses observées sont proches de celles mesurées dans les eaux douces. La comparaison de ces données au temps de résidence du manganèse dans les eaux océaniques profondes montre que la concentration du manganèse y est sans doute contrôlée par son oxydation.

The kinetics of oxidation of dissolved manganous manganese in sea water is autocatalytic. The rate found is of the same order as those found in fresh water. These results can be compared with the scavenging residence time of manganese in the deep ocean. It is shown that they are compatible with a control of the concentration of dissolved manganese within deep oceanic waters by a chemical oxidation process.

Des sources hydrothermales ont récemment été découvertes au centre de la dorsale Est-Pacifique. De fortes concentrations en manganèse y sont observées ([1], [2]). De façon à comprendre le devenir du manganèse manganeux ainsi introduit dans l'eau de mer nous avons étudié sa cinétique d'oxydation.

Oxydation du manganèse. — La cinétique d'oxydation du manganèse a déjà été étudiée dans les eaux douces ([3], [4]). Les résultats montrent un effet autocatalytique dû aux oxydes de manganèse formés. Cependant des différences de plusieurs ordres de grandeur existent entre les auteurs. Nous avons étudié la cinétique d'oxydation du manganèse manganeux dans des conditions de stricte exclusion de possibles influences bactériennes [8].

L'eau de mer est filtrée (0,01 µm), acidifiée avec HNO_3 et irradiée avec des rayons ultraviolets. Le pH est ensuite amené entre 8,7 et 9,3 par addition de NaOH. L'eau est refiltrée (0,01 µm). On ajoute du manganèse (solution de $MnSO_4$, H_2O). L'oxydation est menée sous l'atmosphère et à température constante (15°C). La pression partielle d'oxygène (pO_2) et le pH sont régulièrement contrôlés. Le manganèse dissous est mesuré par absorption atomique sur des aliquots préalablement filtrés (0,01 µm).

D'après les résultats de Morgan [4] la vitesse d'oxydation devrait être :

$$-d(\mathrm{Mn})/dt = k_0.(\mathrm{Mn}) + k_1.(\mathrm{Mn}).\langle \mathrm{MnO}_x \rangle, \qquad (1)$$

où (Mn) est la concentration du manganèse manganeux dissous au temps t et $\langle MnO_x \rangle$ est l'oxyde de manganèse formé avec $1,5 \leq x \leq 2$. L'intégration de l'équation (1), avec la condition d'autocatalyse $k_1.(\mathrm{Mn})_0 > k_0$, donne :

$$\ln\{((\mathrm{Mn})_0/(\mathrm{Mn})) - 1\} = k_1.(\mathrm{Mn})_0.t + \ln\{k_0/(k_1.(\mathrm{Mn})_0)\}, \qquad (2)$$

où $(\mathrm{Mn})_0$ est la valeur de (Mn) à $t=0$. Comme on le voit sur la figure, les résultats obtenus lors de la phase initiale de l'oxydation sont en bon accord avec l'équation 2. A partir de ces résultats on peut calculer k_0 et k_1 (*voir* tableau). k_0 et k_1 devraient être fonction du rapport $pO_2/(H^+)^2$ où (H^+) est l'activité de l'ion H^+ ([4], [5]). On aurait donc $k_0 = k'_0.pO_2/(H^+)^2$ et $k_1 = k'_1.pO_2/(H^+)^2$. Les valeurs de k'_0 et k'_1 ainsi obtenues sont en bon accord respectif (*voir* tableau). Les valeurs moyennes correspondantes sont :

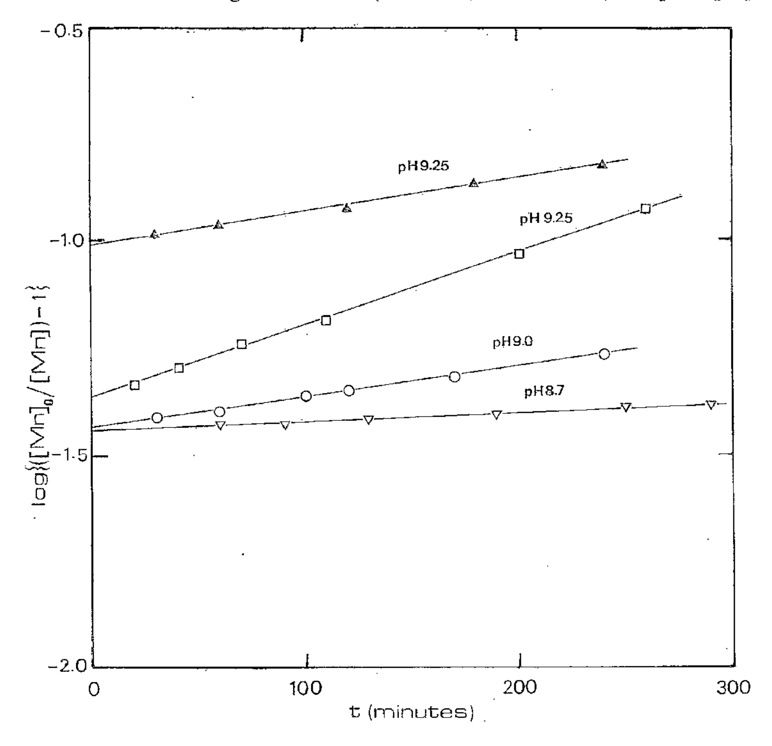
$$k'_0 = 2(\pm 0,2).10^{-24}\,\mathrm{mole}^2.\mathrm{l}^{-2}.\mathrm{atm}^{-1}.\mathrm{s}^{-1}$$

et

$$k'_1 = 2,6(\pm 0,5).10^{-19}\,\mathrm{mole}.\mathrm{l}^{-1}.\mathrm{atm}^{-1}.\mathrm{s}^{-1}.$$

Ces valeurs sont assez proches de celles trouvées dans des eaux douces [4], soit $k'_0 = 2,7.10^{-24}$ et $k'_1 = 3.10^{-19}$ (même unités que précédemment).

CONSÉQUENCES GÉOCHIMIQUES. — L'application de nos résultats dans des conditions trouvées dans les milieux océaniques profonds exige que l'on tienne d'abord compte des faibles concentrations du manganèse dissous (environ 0,5 à 2.10^{-9} M). Ce qui implique que



Relation temps $-\log\{((Mn)_0/(Mn))-1\}$ lors de la phase initiale de l'oxydation du manganèse dans l'eau de mer. (Mn) est la concentration du manganèse dissous au temps t et $(Mn)_0$ la valeur correspondante à $t=0$. Dans les expériences numéro 1 (▽), 2 (○) et 3 (□) : $(Mn)_0 = 2.10^{-4}$ M; dans l'expérience numéro 4 (▲) : $(Mn)_0 = 7,5.10^{-5}$ M. Les pH des expériences sont donnés sur la figure.

la cinétique d'oxydation du manganèse doit être du premier ordre, l'effet autocatalytique devenant négligeable. Avec des pH de l'ordre de 7,8 à 8,2 et $pO_2 = 0,11$ atm, on trouve pour l'eau de mer profonde $k_0 = 2-9.10^{-10}\,s^{-1}$.

Weiss [6] a montré que le temps de résidence du manganèse introduit dans les eaux océaniques profondes par les sources hydrothermales sous-marines était $\tau = 50$-60 ans. Cet ordre de grandeur a récemment été confirmé par des expériences de pièges à sédiments (Brewer, communication personnelle, 1980). On peut se demander si un tel résultat a une signification physico-chimique. Dans les données employées par Weiss, le manganèse est pratiquement entièrement à l'état dissous, et donc l'inverse du temps de résidence, soit ψ, représente une constante de premier ordre de réaction de précipitation du manganèse. On trouve $\psi = 6.10^{-10}\,s^{-1}$. Cette valeur est du même ordre de grandeur que la constante du premier ordre pour l'oxydation du manganèse dans les conditions océaniques profondes. La

TABLEAU

Valeur des constantes cinétiques k_0 et k_1 mesurées lors des expériences d'oxydation du manganèse et valeurs des constantes cinétiques absolues k'_0 et k'. Les numéros des expériences correspondent à ceux de la figure.

Expérience numéro	1	2	3	4
k_0 (10^{-7} s^{-1})	1,16	4,2	1,23	1,26
k_1 (10^{-1} l.mole^{-1}.s^{-1})	0,16	0,57	1,39	1,73
k'_0 (10^{-24} mole^2.l^{-2}.atm^{-1}.s^{-1})	2,2	2,0	1,85	1,9
k'_1 (10^{-19} mole.l^{-1}.atm^{-1}.s^{-1})	3,0	2,7	2,1	2,6

signification de ce résultat est que la concentration du manganèse dissous observée dans les eaux océaniques profondes est principalement contrôlée par le mécanisme d'oxydation de ce manganèse. Cette conclusion suppose que le mécanisme de sédimentation des oxydes de manganèse formés est plus rapide que le mécanisme d'oxydation, ce qui semble *a priori* raisonnable, mais n'a pas encore été étudié.

Nos résultats peuvent aussi être comparés avec les données récentes obtenues sur le manganèse dans le Pacifique [7]. En effet, les concentrations en manganèse dissous trouvées correspondent à un équilibre apparent avec l'hausmannite (Mn_3O_4 ou $MnO_{1,5}$), si l'on suppose que le potentiel d'oxydo-réduction est dû au couple H_2O/O_2 [7]. Cette hypothèse ne peut s'interpréter que par un mécanisme d'oxydation du manganèse, soit :

$$3\,Mn^{2+} + 4\,H_2O \rightarrow Mn_3O_4 + 8\,H^+ + 2\,e^-,$$
$$1/2\,O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2O.$$

Ce qui est aussi en accord avec l'observation que l'hausmannite est le produit direct de l'oxydation chimique du manganèse en phase aqueuse [4]. Donc la concentration en manganèse dans les eaux océaniques profondes serait contrôlée par un mécanisme d'oxydation chimique du manganèse.

Ce résultat n'écarte pas la possibilité d'intervention bactérienne là où existent des sources importantes de manganèse, par exemple au centre des dorsales océaniques actives. Comme la cinétique d'oxydation du manganèse par catalyse bactérienne est environ 10 000 fois plus rapide que la cinétique chimique [8], cela impliquerait que la dispersion du manganèse ainsi introduit sera géographiquement limitée aux environs immédiats des sources. Les oxydes de manganèse se retrouveront ensuite inclus dans les sédiments où ils pourront subir des phénomènes diagénétiques

(*) Remise le 29 septembre 1980.

[1] G. KLINKLAMMER, M. BENDER et R. WEISS, *Nature*, 269, 1977, p. 319-320.
[2] J. M. EDMOND, C. MEASURES, R. E. MCDUFF, L. H. CHAN, R. COLLIER, B. GRANT, L. I. GORDON et J. B. CORLISS, *Earth planet. Sc. Lett.*, 46, 1979, p. 1-8.
[3] J. D. HEM, U. S. Geol. Survey Water Suppl. Paper 667-A, 1963, p. 1-63.
[4] J. J. MORGAN, in *Principles and Applications of Water Chemistry*, Wiley, New York, 1967, p. 561-624.
[5] W. STUMM et J. J. MORGAN, in *Aquatic Chemistry*, Wiley, New York, 1970, p. 534-537.
[6] R. F. WEISS, *Earth planet. Sc. Lett.*, 37, 1977, p. 257-262.
[7] G. KLINKHAMMER et M. BENDER, *Earth planet. Sc. Lett.*, 46, 1980, p. 361-384.
[8] J. BOULÈGUE et D. RENARD, *Comptes rendus*, 290, série D, 1980, p. 1165.

Laboratoire de Géochimie des Eaux, C.N.R.S., L.A. 196,
Université de Paris VII,
2, place Jussieu, 75221 Paris Cedex 05.

CHIMIE PHYSIQUE ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE. — *Mécanisme de la conduction électrique à haute température de solutions solides d'oxydes de cérium et de zirconium, et dopage par de l'oxyde de tantale.* Note (*) de **Michel Gouet, Gérard Bulvestre, Bernard Chappey** et **Michel Guillou,** transmise par Gaston Charlot.

L'évolution de la conductivité électronique de la solution solide $(CeO_2)_{0,7}(ZrO_2)_{0,3}$ avec la température, à l'équilibre et lors de trempes, est caractéristique d'un mécanisme de conduction par sauts de polarons. L'enthalpie de déplacement est de 0,36 eV. L'équilibre d'oxydo-réduction de ce binaire peut être déplacé par la substitution partielle d'oxyde de tantale, ce qui augmente considérablement la conductivité.

The temperature dependence of the electronic conductivity of the cubic solid solution $(CeO_2)_{0,7}(ZrO_2)_{0,3}$ at equilibrium and during quenching shows a polaronic conduction, with an enthalpy of mobility close to 0,36 eV. The conductivity of this solid solution is considerably increased by partial substitution of tantalum oxide.

INTRODUCTION. — Le déplacement des électrons dans un solide peut se faire soit par mécanisme de conduction par bandes, ne requérant pas d'énergie d'activation de mobilité, soit par un mécanisme de saut activé de polaron, la mobilité étant alors de la forme :

$$\mu = \frac{a}{T^{3/2}} \exp(-\Delta H_m / k T),$$

où ΔH_m est l'enthalpie de déplacement des polarons, k la constante de Boltzmann et T la température absolue [1].

Afin de simplifier le comportement, nous avons étudié plutôt que l'oxyde de cérium pur la solution solide $(CeO_2)_{0,7}(ZrO_2)_{0,3}$, dont le paramètre de maille réduit (5,32 Å au lieu de 5,4 Å pour l'oxyde de cérium pur) limite la possibilité de passage de cations cérium en site interstitiel, évoquée par certains auteurs ([2], [3]).

De plus la mise en solution solide de l'oxyde de zirconium permet un écart à la stœchiométrie plus important avant que n'apparaissent de nouvelles phases [4]. Pour déterminer le mécanisme de conduction nous avons mesuré la conductivité électrique de ces solutions solides en équilibre en fonction de la pression d'oxygène et de la température, et hors d'équilibre lors de trempes au cours desquelles l'écart à la stœchiométrie reste constant.

La préparation et le contrôle des échantillons ont déjà été décrits par ailleurs, ainsi que les méthodes expérimentales ([5], [6]).

NOMBRE DE TRANSPORT. — Le nombre de transport ionique, déterminé par la méthode de la pile de pressions d'oxygène, de 1 à 10^{-4} atm de 300 à 1 500°C, reste inférieur à 0,2. La conduction est donc principalement électronique. Pour des pressions d'oxygène plus faibles, le nombre de lacunes anioniques augmentant proportionnellement au nombre d'électrons, la conductivité doit rester de nature électronique, ce qui a pu être confirmé par l'absence d'électrolyse lors du passage de courant électrique. La conductivité totale peut donc être considérée comme pratiquement égale à la conductivité électronique.

CONDUCTIVITÉ LORS DE TREMPES EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE. — La figure 1 représente la conductivité lors de refroidissements effectués à 1 000°C/h, vitesse suffisante pour empêcher la réoxydation. Dans ces conditions la stœchiométrie est constante et les courbes reflètent les mobilités des porteurs. Celles-ci suivent bien des lois en $(\alpha/T^n)\exp(-\Delta H_m)$, avec n de l'ordre de 3/2 et ΔH_m, enthalpie de mobilité, égale à $0{,}365 \pm 0{,}005$ eV de 280 à 1 400°C, ce qui correspond à une conductivité de type n par sauts de polarons.

INFLUENCE SUR LA CONDUCTIVITÉ ÉLECTRONIQUE D'ADDITIONS DE Nb_2O_5 ET DE Ta_2O_5. — Nous avons précédemment montré qualitativement que l'équilibre d'oxydo-réduction provoquant l'apparition de centres donneurs d'électrons Ce^{3+} pouvait être déplacé par l'introduction d'un soluté susceptible d'augmenter ou de diminuer la concentration des lacunes anioniques, tel que CaO, Nb_2O_5 ou Ta_2O_5 [5]. L'effet de faibles additions d'oxyde de niobium vient d'être confirmé [7]. Nous avons étudié du point de vue électrique selon les méthodes habituelles quelques solutions solides dopées à l'oxyde de tantale ou de niobium, contenant 0,1, 0,2, 0,4, 0,5, 0,8, 1, 1,6 et 2 % d'oxydes dopants dans l'air. La conductivité, entièrement électronique, est représentée par la figure 2 en fonction de la teneur en dopant à 600 et 750°C.

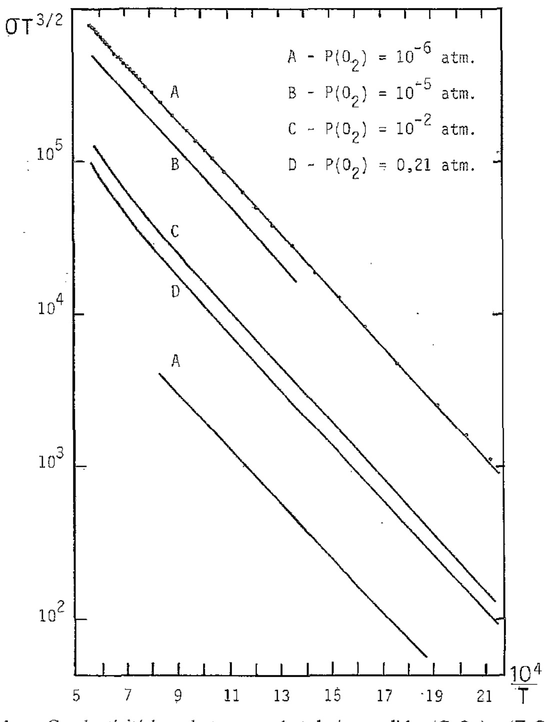


Fig. 1. — Conductivité lors de trempes de solutions solides $(CeO_2)_{0,7}(ZrO_2)_{0,3}$.

Les effets de Nb_2O_5 et de Ta_2O_5 sont tout à fait analogues, identiques même en-dessous de 1 %. Or les enthalpies de réduction sont respectivement de 102 kcal/mole et de 150 kcal/mole pour ces oxydes. La conductivité n'a donc pas pour origine la réduction des cations Nb^{5+} ou Ta^{5+}, mais bien Ce^{4+}.

Au-delà de 1 %, l'effet n'est pas linéaire : il y a soit association de défauts, soit apparition d'une nouvelle phase.

Par ailleurs, nous avons établi (*fig.* 3), toujours dans l'air, lors d'additions de Ta_2O_5 les diagrammes de conductivité électrique en fonction de la température depuis 200°C jusqu'à 1 450°C. Les points correspondant à la température ambiante ($10^4/T = 34,13$) ne sont pas représentés mais se placent sensiblement dans le prolongement de ces courbes.

On peut faire les constatations suivantes :

— à haute température l'introduction de Ta_2O_5 augmente la conductivité, l'énergie d'activation restant du même ordre de grandeur que celle du produit de base : l'équilibre d'oxydo-réduction se déplace simplement;

— à basse température, l'énergie d'activation se réduit à quelques dixièmes d'électrons-volts, et les courbes continuent ainsi jusqu'à la température ambiante, où la conductivité est de l'ordre de $2.10^{-3}\,\Omega^{-1}.cm^{-1}$ pour un dopage à 1 % de Ta_2O_5. L'énergie d'activation est comparable à celle que nous avons observée lors des trempes du produit de base.

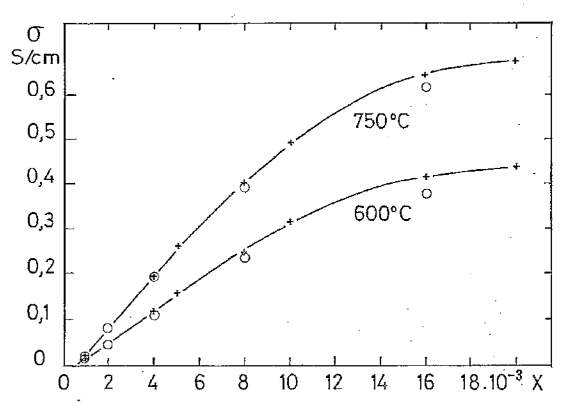


Fig. 2. — Conductivité dans l'air de $(CeO_2)_{0,7}(ZrO_2)_{0,3-x}(D)_x$ en fonction de la teneur x en dopant. +, $D=Ta_2O_5$; O, $D=Nb_2O_5$.

Le nombre de porteurs est donc fixé par la teneur en oxyde de tantale, la température n'intervenant que sur la mobilité.

D'autre part, la pression d'oxygène, de 1 à 10^{-6} atm, n'influence pas notablement la conductivité en dessous de 1 000°C ($10^4/T=7,85$) dans les échantillons dopés à 0,5, 1 et 2 % d'oxyde de tantale. Ceci confirme à basse température l'absence d'équilibre d'oxydo-réduction et la constance du nombre de sites donneurs et accepteurs d'électrons.

Positions des cations Nb^{5+} ou Ta^{5+} dans le réseau cristallin. — Alors qu'à haute température le dopant déplace l'équilibre de réduction du cérium, lors d'un refroidissement la réaction devient donc totale. Selon que les ions tantale (ou niobium) se placent en site cationique normal ou intersticiel, ont lieu les réactions suivantes :

$$CeO_2+x\,Me_2O_5 \rightarrow (1-2x)\,Ce^{4+}+2x\,Ce^{3+}+2x\,Me^{5+}/Ce+(2+4x)\,O^{--}+\frac{x}{2}\,O_2,$$

$$CeO_2+x\,Me_2O_5 \rightarrow (1-10x)\,Ce^{4+}+10x\,Ce^{3+}+2x\,Me^{5+}/\Delta+2\,O^{--}+\frac{5x}{2}\,O_2.$$

Les pertes d'oxygène sont donc cinq fois supérieures dans l'hypothèse d'une fixation du niobium ou du tantale en site intersticiel.

Nous avons vérifié que les pertes de masse au cours du frittage (mise en solution solide) correspondent au premier mécanisme.

Par ailleurs un échantillon préparé avec un taux identique de CaO et de Ta_2O_5 ressemble à son homologue sans dopant, qu'il s'agisse de la couleur ou de la conductivité.

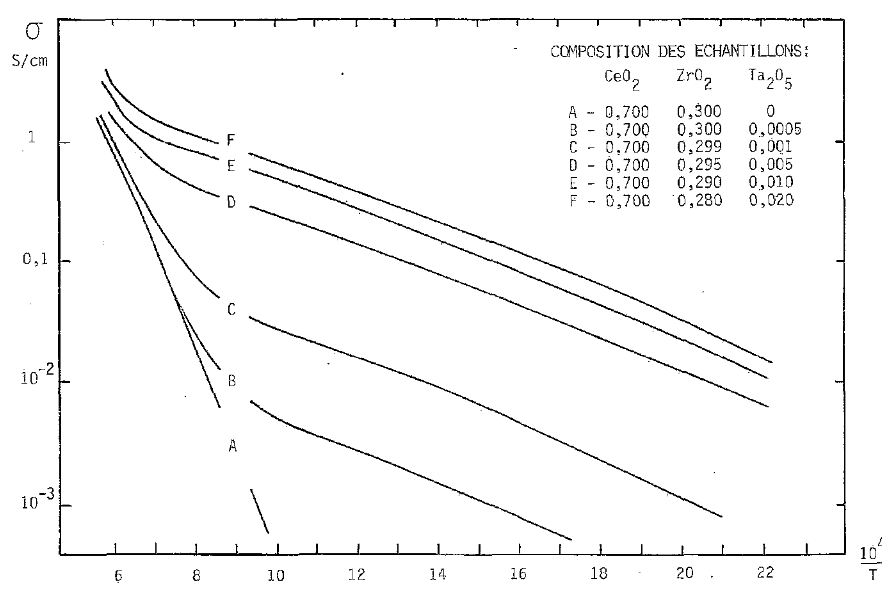


Fig. 3. — Conductivité dans l'air d'échantillons à base de solution solide $(CeO_2)_{0,7}(ZrO_2)_{0,3}$ dopés par de l'oxyde de tantale.

Conclusion. — Nos résultats concernant la conductivité électronique de solutions solides à base d'oxyde de cérium en fonction de la température, d'une part à l'équilibre avec l'atmosphère environnante, d'autre part lors de trempes et donc à composition constante, montrent que le déplacement des charges électroniques s'effectue par un mécanisme de sauts de polarons.

L'addition d'oxydes dont le cation présente un nombre d'oxydation supérieur à 4 est susceptible, par le déplacement de l'équilibre d'oxydo-réduction lors de la substitution de leur cation à un cation tétravalent du réseau cubique, d'augmenter considérablement la concentration des donneurs d'électrons.

La réduction induite par ces additions est quantitative à basse température, permettant d'imposer une concentration d'ions Ce^{3+} égale à celle des ions Ta^{5+} ou Nb^{5+}.

(*) Remise le 7 juillet 1980; acceptée après révision le 22 septembre 1980.

[1] D. Emin et R. Holstein, *Ann. Phys.*, 53, 1969, p. 439.

[2] R. N. Blumenthal, P. W. Lee et R. J. Panlener, *J. Electrochem. Soc.*, 118, 1971, p. 123.

[3] T. Sorensen, *J. Solid State Chem.*, 8, 1976, p. 217.

[4] T. Negas et R. S. Roth, *5e Symposium européen sur les propriétés thermophysiques à haute température*, Moscou, mai 1976.

[5] M. Gouet, B. Chappey et M. Guillou, *Comptes rendus*, 283, série C, 1976, p. 367.

[6] M. Gouet, B. Chappey et M. Guillou, *High Temp. High Press.*, 8, 1976, p. 505.

[7] I. K. Naik et T. Y. Tien, *J. Electrochem. Soc.*, 126, 1979, p. 562.

Laboratoire de Thermodynamique et d'Électrochimie des Matériaux,
U.E.R. de Sciences, Université Paris-Val-de-Marne, 94010 *Créteil Cedex.*

CHIMIE DU SOLIDE. — *Stabilisation du samarium divalent dans les fluorures mixtes polycristallins.* Note (*) de **Alain Gros** et **Françoise Gaume-Mahn**, transmise par Erwin Félix Bertaut.

Étude d'une nouvelle synthèse de systèmes fluorescents dopés au samarium divalent utilisant Sm métal comme agent réducteur. On présente succinctement les caractéristiques d'émission et d'excitation.

This paper points out a new synthesis of fluorescent systems doped with divalent samarium, using Sm powder as reducing agent. Emission and excitation characteristics are briefly reported.

L'ion Sm^{2+} présente une fluorescence rouge intense qui a été recherchée dans les matériaux lasers monocristallins [1]. Il était intéressant de pouvoir l'utiliser dans les systèmes fluorescents polycristallins destinés à l'éclairage.

Nous nous sommes donnés pour but, dans ce travail, de préparer de tels systèmes en stabilisant Sm^{2+} sans employer une technique impliquant l'obtention d'un monocristal. Parmi les ions de terres rares susceptibles d'être réduits à l'état divalent en milieu fluoré, le samarium est l'un des plus difficiles à obtenir à l'état pur en raison de sa sensibilité particulière aux agents oxydants et de la stabilité de l'oxyfluorure formé SmOF.

La technique utilisée consiste à réduire *in situ* Sm^{3+}, introduit comme dopant (sous la forme SmF_3) dans des matrices fluorées, par le samarium métal, à l'intérieur d'une enceinte réactionnelle en nickel. Les matrices d'accueil (tableau I) ont été choisies en fonction de leur point de fusion relativement bas et de leur possibilité de stabiliser Sm^{2+} sur un site à champ faible dont l'intérêt avait été précédemment défini dans le cas de Eu^{2+} [2]. Les conditions d'obtention de ces matrices, à partir d'un mélange stœchiométrique de deux fluorures simples réagissant en tube scellé de nickel, ont été définies à partir d'essais préliminaires et contrôlées par des analyses thermiques différentielles et radio-cristallographiques.

TABLEAU I

Matrice	Cation effectivement dopé	Température maximale du cycle thermique (°C)	Concentration globale en samarium ($2SmF_3+Sm$) (%)
$BaLiF_3$	Ba^{2+}	950	1,5, 3
BaY_2F_8	Ba^{2+}	1 060	1,5, 3
$KMgF_3$	K^+	1 190	1,5, 3
KY_3F_{10}	K^+, Y^{3+}	1 050	1,5, 3
$NaMgF_3$	Na^+	1 100	0,5
$BaMgF_4$	Ba^{2+}	1 100	3
$LiYF_4$	Y^{3+}	950	0,5

Une étude préalable des constantes thermodynamiques régissant la réaction de réduction $Sm^{3+}+e^- \rightarrow Sm^{2+}$ en milieu fluoré a mis en évidence deux conditions nécessaires à la stabilisation de Sm^{2+} : l'utilisation d'un réducteur fort agissant au sein d'un milieu fondu et une déshydratation parfaite des fluorures réactionnels. A partir de ces données, une technique de préparation a été mise en œuvre; elle comporte deux étapes distinctes : la déshydratation des composés (à l'exception du samarium métal) et la phase de réduction proprement dite au cours de laquelle la matrice est également préparée.

Deux méthodes de déshydratation ont été utilisées et comparées. Dans l'une, chacun des fluorures nécessaires à une synthèse est déshydraté sous vide secondaire (10^{-6} mmHg), à 300°C et pendant plusieurs jours, à l'intérieur d'un réacteur en pyrex. Une fois le séchage effectué, les différents fluorures sont introduits dans une boîte à gants afin d'y être stockés et éventuellement pesés. L'autre technique utilise NH_4HF_2 comme agent fluorant. Elle consiste à soumettre le mélange de fluorures (matrice et SmF_3) à NH_4HF_2 à haute température (880°C) dans un réacteur en nickel purgeable sous vide. La déshydratation obtenue par cette méthode est assez efficace et permet même un début de réduction dans le cas de $BaY_2F_8:SmF_3$ porté à la fusion. La difficulté principale inhérente à cette dernière technique est d'éliminer de la matrice séchée toute trace d'acide fluorhydrique et d'ammoniac. Aussi, au laboratoire, lui avons-nous préféré la méthode utilisant le vide.

Les fluorures ainsi déshydratés sont stockés dans une boîte à gants munie d'un sas purgeable sous vide secondaire. L'atmosphère de travail est l'argon déshydraté et désoxygéné en continu par circulation et absorption sur deux résines époxy régulièrement régénérées. Les performances de l'appareillage garantissent le v.p.m. en eau et en oxygène. Le mélange réactionnel (constituants de la matrice, SmF_3 et Sm Métal) est pesé dans la boîte à gants puis intimement mélangé en mortier d'agate avant d'être introduit dans un tube de nickel préalablement scellé à une extrémité (longueur 100 mm, diamètre intérieur 2,1 mm, épaisseur 1,5 mm). Le tube est provisoirement obturé par une brasure à l'étain dans la boîte à gants, sorti, et rapidement écrasé au niveau de la brasure puis définitivement soudé au chalumeau oxyacétylénique. Ce tube, placé dans un four vertical à régulation de température, est ensuite soumis à un cycle thermique variant avec la nature du composé. Une condition essentielle pour réaliser la réduction est de porter le système à la fusion durant 5 à 8 h. Certaines des matrices ($BaLiF_3$, BaY_2F_8, $BaMgF_4$) ne sont pas à fusion congruente et, dans ce cas, l'obtention d'une phase pure nécessite un recuit. Une fois refroidi, le tube de nickel est scié et le composé récupéré. Celui-ci est stable et parfaitement exempt de nickel. Le tableau I résume les éléments importants des différentes synthèses [3].

Les systèmes préparés ont été caractérisés par leurs propriétés de fluorescence. Les raies observées en émission sous excitation 3 650 Å ont pu être attribuées sans ambiguité aux différentes transitions $^5D_J \rightarrow {}^7F_J$ de la configuration $4f^6$ du samarium bivalent prouvant ainsi la formation et la stabilisation de l'espèce Sm^{2+} au sein des différentes matrices. Les spectres d'excitation ont permis de déterminer la position du niveau inférieur de la 1re configuration excitée $4f^5$-$5d$, très sensible à l'environnement cristallin. L'énergie de ce plus bas niveau varie en effet assez fortement d'une matrice à l'autre et, par le jeu de

TABLEAU II

Composé	Site	Niveaux émetteurs prépondérants T = 77 K	Limite inférieure de la bande $4f^5$-$5d$ (cm^{-1}) T = 77 K	Intensité de fluorescence T = 300 K
$BaLiF_3$	Ba^{2+}	$^5D_0$	19 600	Moyenne
BaY_2F_8	–	$^5D_0$	17 850	Forte
$KMgF_3$	–	$^5D_0$	20 000	Forte
KY_3F_{10}	$K^+//Y^{3+}$	$^5D_0$, $^5D_3//^5D_0$	21 700//16 600	Forte
$NaMgF_3$	Na^+	$^5D_0$	20 400	Faible
$BaMgF_4$	Ba^{2+}	$^5D_0$, $^5D_1$, $^5D_2$	17 250	Très intense
$LiYF_4$	Y^{3+}	$^5D_0$, $4f^5$-$5d$	< 14 000	Très faible

transitions non radiatives, il peut en résulter une variation de la population des niveaux émetteurs $^5D_0$, $^5D_1$, $^5D_2$, et même $^5D_3$ si bien que la couleur de l'émission résultante varie du rouge profond dans $KMgF_3:Sm^{2+}$ à l'orangé rouge dans $KY_3F_{10}:Sm^{2+}$. Enfin, nous soulignerons la fluorescence particulièrement intense de $BaMgF_4:Sm^{2+}$. Le tableau II rassemble les principales observations effectuées à partir de l'étude des spectres des différents composés.

En conclusion, nous avons mis au point une méthode de synthèse reproductible permettant de stabiliser Sm^{2+} *in situ* en milieu fluoré, à partir de SmF_3 et Sm métal. Sept fluorures mixtes polycristallins dopés à Sm^{2+} ont pu être ainsi préparés : $BaLiF_3$, BaY_2F_8, $KMgF_3$, KY_3F_{10}, $NaMgF_3$, $BaMgF_4$ et $LiYF_4$. Le fait que l'on puisse réaliser une réaction de réduction, même partielle, dans une matrice aussi défavorable que $LiYF_4$ (cation substitué trivalent et de faible taille) souligne les possibilités de la méthode. Deux composés présentent une fluorescence susceptible d'application : $BaMgF_4:Sm^{2+}$ qui donne lieu à une émission rouge très intense et $KY_3F_{10}:Sm^{2+}$ composé pour lequel l'émission à partir de $^5D_3$ ne disparaît pas totalement à température ambiante et confère à ce luminophore une fluorescence globale orangée. Dans un prochain travail, nous nous proposons de déterminer les rendements quantiques des luminophores préparés.

(*) Reçue le 8 août 1980, acceptée le 15 septembre 1980.

[1] G. J. GOLDSMITH et H. L. PINCH, *Technical Report AFML-TR-65-115, RCA Laboratories*, 1965.

[2] C. FOUASSIER, B. LATOURETTE, J. DEROUET et P. HAGENMULLER, *Spectroscopie des éléments de transition et des éléments lourds dans les solides*, Coll. Intern. C.N.R.S. n° 255, Lyon, 1976, p. 83.

[3] A. GROS, *Thèse de Docteur-Ingénieur*, Lyon, 15 juillet 1980.

Équipe de Recherche n° 10 du C.N.R.S., Physico-chimie des Matériaux luminescents, Université Lyon-I,
43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918, 69622 *Villeurbanne*.

CHIMIE DU SOLIDE. — *Structure cristalline du tétraborure d'yttrium.* Note (*) de **Alain Guette, Marcus Vlasse, Jean Etourneau** et **Roger Naslain**, transmise par Paul Hagenmuller.

La structure de YB_4 a été déterminée par diffraction X sur monocristal. Le résultat obtenu avec un facteur de confiance R = 0,041 confirme la description antérieurement proposée pour les tétraborures quadratiques de terres rares basée sur l'existence de chaînes d'octaèdres B_6 associées par des chaînons B_2.

The crystal structure of YB_4 has been established by X-ray diffraction techniques on a single crystal. The final R value is 0.041. The results confirm the preceding model given for the tetragonal rare earth and actinide MB_4 borides. The boron framework in YB_4 is made of chains of B_6 octahedra linked together by B_2 units.

Si on excepte le cas de l'europium, les lanthanides et les actinides constituent une famille homogène de tétraborures quadratiques. La structure cristalline des tétraborures quadratiques, esquissée par F. Bertaut et P. Blum pour UB_4, a été établie en 1953 par A. Zalkin et D. H. Templeton à partir d'un monocristal de ThB_4. Elle a été récemment confirmée par K. Kato et coll. pour LaB_4 ([1]-[3]).

Selon ces auteurs, la structure des tétraborures quadratiques peut être considérée comme formée d'un enchaînement d'octaèdres B_6 se développant selon l'axe *c*, et centré en (0, 0) ou (1/2, 1/2). Des chaînons constitués de deux atomes de bore assurent les liaisons latérales, et contribuent ainsi à engendrer un réseau tridimensionnel d'atomes de bore, dont les lacunes sont occupées par les atomes métalliques. Ce modèle a l'avantage de mettre l'accent sur la présence d'un squelette covalent de bore, caractéristique structurale commune à tous les borures riches en bore.

R. F. Giese et coll. ont proposé en 1965, à la suite d'une étude effectuée sur un monocristal de YB_4, une toute autre description de cette structure. Selon ces auteurs, les octaèdres B_6 ne seraient pas complets, les atomes de bore devant assurer les liaisons latérales avec les chaînons B_2 n'occupant que partiellement les sites disponibles. Au vu de ce résultat, R. F. Giese et coll. concluent que le concept de réseau tridimensionnel continu d'atomes de bore doit être abandonné pour cette structure, et proposent une nouvelle description basée sur un empilement de tétraèdres Y_2B_2, dont les lacunes seraient occupées par les octaèdres incomplets de bore. On peut noter que le facteur de confiance rapporté dans cette étude est élevé (R = 0,14 pour 118 réflexions indépendantes) [4].

Dans le cadre d'un travail d'ensemble sur les tétraborures de terres rares, il nous a paru opportun d'entreprendre une étude structurale fine de YB_4 pour tenter de lever l'ambiguité qui subsistait dans ce domaine. Le choix de YB_4 semblait particulièrement indiqué, dans la mesure où l'yttrium est le plus léger des éléments susceptibles de donner un tétraborure quadratique, propriété qui devait permettre une localisation plus aisée des atomes de bore dans la maille élémentaire.

Le cristal utilisé dans cette étude a été obtenu en flux d'aluminium, selon une technique qui a été décrite par ailleurs [5]. Aucune trace d'aluminium n'a pu y être détectée à la microsonde de Castaing.

Les paramètres de la maille élémentaire, $a = 7{,}111$ Å et $c = 4{,}017 \pm 0{,}002$ Å, affinés selon une méthode de moindres carrés sont en excellent accord avec ceux rapportés antérieurement par C. E. Lundin, B. Post ou R. F. Giese et coll. ([4], [6], [7]). La densité expérimentale, $d_{exp} = 4{,}29 \pm 0{,}02$ déterminée par une méthode de poussée hydrostatique, indique la présence de quatre groupes formulaires YB_4 dans la maille élémentaire [8].

Les clichés de Weissenberg font apparaître des extinctions systématiques pour les réflexions $h0l$ lorsque $h \neq 2n$, celles-ci sont compatibles avec le groupe spatial $P4/mbm$ attribué antérieurement aux tétraborures de ce type.

L'intensité de 1 163 réflexions a été mesurée au diffractomètre automatique, à l'aide du rayonnement K_α du molybdène. Après suppression des réflexions équivalentes, 364 d'entre elles ont été finalement retenues pour la détermination de la structure cristalline. Les intensités diffractées ont été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation. Aucune correction d'absorption n'a été effectuée.

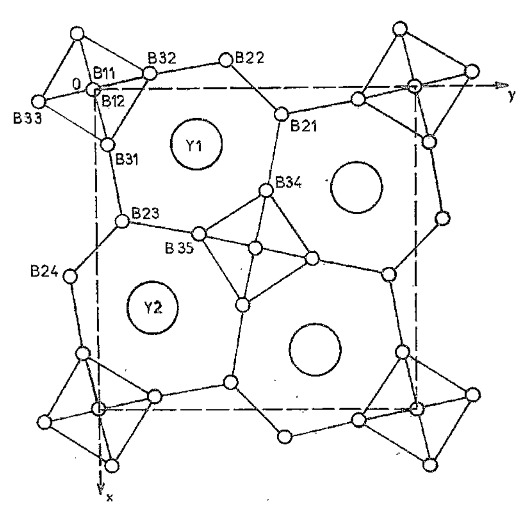


Fig. 1. — Projection de la structure de YB_4 sur le plan xOy.

Dans la mesure où existaient déjà plusieurs études structurales sur les tétraborures, dont une très récente sur LaB_4, l'affinement de la structure de YB_4 a été grandement facilité. Les positions atomiques ainsi que les coefficients d'agitation thermique isotropes des atomes de bore et d'yttrium, rassemblés au tableau I, ont été affinés selon une méthode de moindres carrés [9]. La valeur du coefficient de confiance, $R = \sum \| F_0 | - | F_c \| / \sum | F_0 |$, a pu être abaissée à 0,041 pour les 364 réflexions retenues, les atomes de bore et d'yttrium occupant tous les sites disponibles.

TABLEAU I

Coordonnées réduites et coefficients d'agitation thermique isotropes dans YB_4.

Atome	Pos.	x	y	z	B(Å^2)
Y............	4(g)	0,3179(1)	$x+1/2$	0,0	0,199(10)
B(1)...........	4(e)	0,0	0,0	0,2027(20)	0,010(76)
B(2)...........	4(h)	0,0871(9)	$x+1/2$	1/2	0,133(85)
B(3)...........	8(j)	0,1757(9)	0,0389(8)	1/2	0,166(56)

La projection de la structure de YB_4 sur le plan xOy est représentée à la figure 1. Elle fait apparaître les chaînes d'actaèdres B_6 se développant selon l'axe c, ainsi que les liaisons latérales par l'intermédiaire des chaînons B_2. Dans la mesure où toutes les positions disponibles pour les atomes de bore sont effectivement occupées, contrairement à ce que

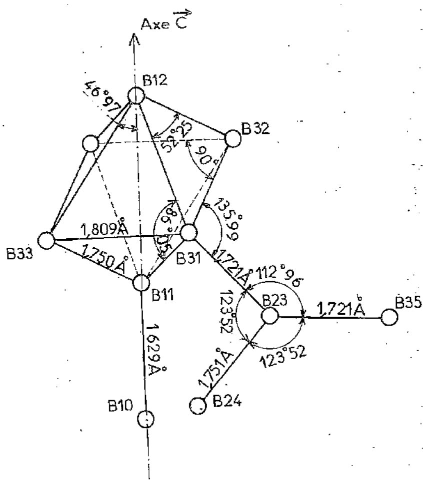


Fig. 2. — Longueurs des liaisons B—B et angles de liaisons dans YB_4.

proposaient R. F. Giese et coll., il ne nous a pas semblé judicieux de remettre en question le modèle structural initialement avancé par A. Zalkin et D. H. Templeton pour ThB_4, et qui a d'ailleurs été confirmé récemment par K. Kato et coll. pour LaB_4 ([2]-[4]).

Les distances interatomiques sont données au tableau II. La longueur moyenne des liaisons B—B intraoctaédriques est de 1,770 Å, alors qu'elle n'est que de 1,690 Å pour celles dirigées vers l'extérieur de l'octaèdre, soit vers un atome de bore appartenant à un octaèdre

TABLEAU II

Longueur des liaisons interatomiques dans YB_4.

A	B	Dist. A-B (Å)	A	B	Dist. A-B (Å)
Y (1)	Y (2)	3,684	B (11)	B (31)	1,750
Y (1)	B (11)	2,729	B (21)	B (22)	1,752
Y (1)	B (21)	2,856	B (22)	B (32)	1,721
Y (1)	B (23)	3,069	B (31)	B (32)	1,809
Y (1)	B (31)	2,823	B (10)	B (11)	1,629
Y (1)	B (32)	2,743	–	–	–

voisin soit vers un atome d'un chaînon B_2. Ce résultat est conforme à la règle générale qui veut que dans les squelettes tridimensionnels constitués de motifs B_n (avec $n=6$ ou 12), les liaisons B—B au sein des motifs sont en moyenne plus longues que celles qui lient les motifs entre eux. On notera toutefois que la différence entre les deux types de liaisons est beaucoup moins marquée dans YB_4 que dans YB_6 (où les distances B—B sont de 1,82 et 1,54 Å),

résultat qui illustre le fait que la taille de l'yttrium est mieux adaptée à celle des sites [18] des tétraborures qu'à celles des sites [24] des hexaborures ([10], [11]).

La figure 2 montre que l'octaèdre B_6 dans YB_4 est relativement régulier. Elle indique également que les angles entre les liaisons échangées par les atomes de bore des chaînons B_2 sont voisins de 120°, ainsi que l'impliquerait une hybridation de type sp^2.

En conclusion, YB_4 ne se singularise pas sur le plan structural des autres tétraborures quadratiques, sa structure peut être décrite de manière satisfaisante à l'aide du modèle initialement proposé par A. Zalkin et D. H. Templeton pour ThB_4. Il n'est pas exclu que les résultats divergents obtenus par R. F. Giese et coll. soient dus à la présence d'impuretés lourdes (0,8 % de tantale et 0,2 % de fer) dans le cristal étudié ([2], [4]).

(*) Remise le 15 septembre 1980, acceptée le 29 septembre 1980.

[1] F. BERTAUT et P. BLUM, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 666.

[2] A. ZALKIN et D. H. TEMPLETON, *Acta Cryst.*, 6, 1953, p. 269.

[3] K. KATO, I. KAWADA, C. OSHIMA et S. KAWAI, *Acta Cryst.*, B 30, 1974, p. 2933.

[4] R. F. GIESE Jr, V. I. MATKOVICH et J. ECONOMY, *Z. für Krist.*, 122, 1965, p. 423.

[5] G. D. STURGEON, J. P. MERCURIO, J. ETOURNEAU et P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.*, 9, 1974, p. 117.

[6] C. E. LUNDIN, dans *Rare Earths*, F. H. SPEDDING et A. H. DAANE, éd., p. 224-385, Wiley, New York, 1961.

[7] B. POST, cité par K. E. SPEAR dans *Phase Diagrams: Materials Science and Technology*, IV, A. M. ALPER, éd., Academic Press, New York, 1976.

[8] L. RABARDEL, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.*, 6, 1971, p. 1325 et Brevet d'Invention, C.N.R.S., 72118, 1966.

[9] W. R. BUSING, K. O. MARTIN et H. A. LEVY, *O.R.F.L.S., A Fortran Crystallographic Least Square Program*, TM-305, Oak Ridge, 1962.

[10] J. ETOURNEAU, J. P. MERCURIO et P. HAGENMULLER, dans *Boron and Refractory Borides*, V. I. MATKOVICH, éd., chap. BIX, p. 115-138, Springer, 1977.

[11] R. NASLAIN, J. ETOURNEAU et P. HAGENMULLER, *Ibid*, chap. CV, p. 262-292.

Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S.,
Université de Bordeaux-I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence Cedex.

CHIMIE MÉTALLURGIQUE. — *Étude de la corrosion des armatures de béton par la mesure de l'impédance électrochimique.* Note (*) de **François Wenger, Jacques Galland** et **Pierre Azou**, présentée par Paul Bastien.

L'étude de l'impédance électrochimique des armatures d'acier du béton immergé dans un environnement corrosif, tel le milieu marin par exemple, permet de mettre en évidence l'état passif de cet acier. Cette méthode permet également de constater la dépassivation de ce dernier et d'étudier sa corrosion, consécutive par exemple à la fissuration du béton. La mesure de l'impédance électrochimique de l'armature, au potentiel de corrosion ou sous polarisation cathodique, met en évidence le rôle joué par la diffusion et la réduction de l'oxygène dans le mécanisme de corrosion.

Measurements of the electrochemical impedance of steel bars of reinforced concrete immersed in a corrosive environment, like seawater, show that steel is in a passive state. By this technics, it is also possible to study corrosion of the bars, which may occur for example when concrete cracks. The impedance diagrams show the influence of oxygen diffusion and reduction on the corrosion mechanism of steel at corrosion potential, or under cathodic polarization.

INTRODUCTION. — De nombreuses études, notamment [1], [2] et [3], ont montré que le liquide interstitiel qui imprègne le béton des constructions partiellement ou totalement immergées en eau de mer, est un milieu alcalin de pH voisin de 13 et dont la composition est différente de celle de l'eau de mer. En effet, lors de la prise du béton, des composés solubles passent en solution dans le liquide interstitiel, notamment Na_2O, K_2O ainsi que des chlorures, ce qui rend le milieu très alcalin. Au contact de ce milieu, l'acier des armatures se passive. Cependant une dépassivation de l'acier peut intervenir par exemple dans les cas suivants : soit une fissure dans le béton met en contact direct l'armature et l'eau de mer, soit la diffusion de chlorures dans le béton modifie les propriétés du liquide interstitiel.

Dans cette étude nous avons cherché à savoir si la méthode qui consiste à mesurer l'impédance électrochimique de l'armature noyée dans le béton, et qui est utilisée par certains auteurs [4] pour mesurer la vitesse de corrosion des armatures de béton, permettait d'apporter des renseignements sur les mécanismes des processus électrochimiques qui se déroulent à la surface de l'acier : passivation, dépassivation, corrosion. Nous avons cherché également à préciser l'évolution de ces mécanismes lorsqu'on impose au métal des surtensions cathodiques correspondant à différentes conditions de protection cathodique.

TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE. — Le principe, la mise en œuvre et les applications de la technique des impédances électrochimiques ont été abondamment décrites dans la littérature, notamment par [5], [6] et [7].

Toutes les éprouvettes ont été confectionnées à partir des mêmes constituants :

— une armature cylindrique en acier doux de diamètre 10 mm;

— du mortier réalisé à partir de sable (67 % en poids), de ciment C.P.A. (22 % en poids) et d'eau (11 % en poids).

La surface d'acier au contact du mortier est dans tous les cas de 10 cm^2, et est constituée par la surface latérale des armatures. Des éprouvettes à symétrie cylindrique ont été utilisées pour étudier la passivation de l'acier et sa dépassivation par les chlorures : certaines des éprouvettes contenaient dans le mortier du chlorure de calcium (3 % en poids). Les essais ont été réalisés en immergeant les éprouvettes dans une solution saturée d'eau de chaux, dont le pH (valeur mesurée = 12,4) se rapproche beaucoup de celui du liquide interstitiel qui imprègne le béton. Pour étudier le rôle de la fissuration du béton en milieu marin, nous avons utilisé des éprouvettes en mortier parallélépipédiques à section carrée (9 × 9 × 35 cm).

L'armature cylindrique a été noyée au centre de l'éprouvette, l'axe du cylindre disposé perpendiculairement à la section carrée. Certaines des éprouvettes ainsi préparées ont été fissurées en leur milieu, transversalement, par flexion, de manière à ce que la fissure atteigne l'armature. Le comportement électrochimique de ces éprouvettes a été étudié dans une solution de chlorure de sodium à la concentration de 30 g/l.

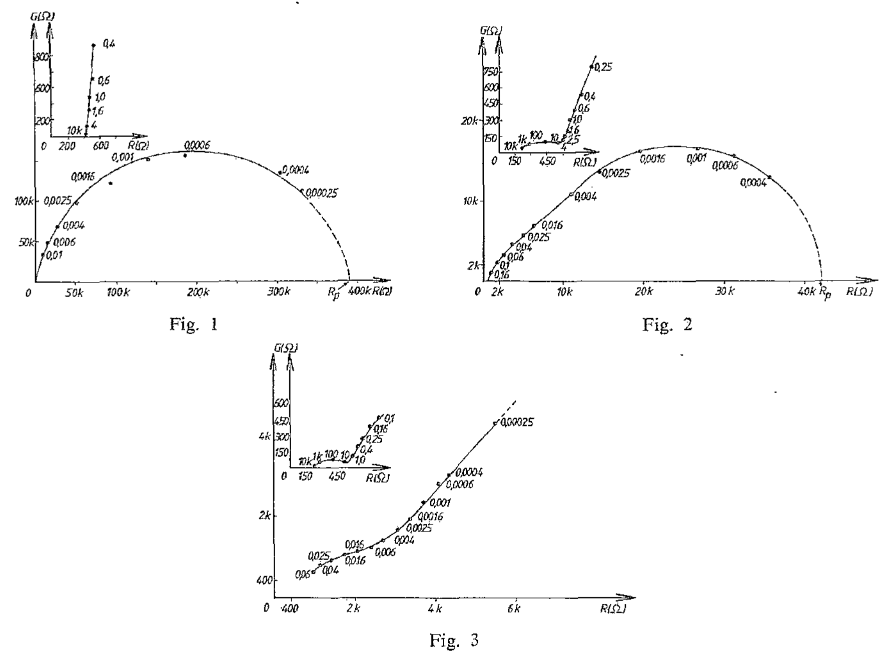


Fig. 1

Fig. 2

Fig. 3

Fig. 1. — Diagramme d'impédance d'une éprouvette ne contenant pas de $CaCl_2$, au potentiel d'abandon (—220 mV/E.C.S.). Fréquences exprimées en hertz.

Fig. 2. — Diagramme d'impédance d'une éprouvette chargée en $CaCl_2$, au potentiel d'abandon (—430 mV/E.C.S.). Fréquences exprimées en hertz.

Fig. 3. — Diagramme d'impédance d'une éprouvette fissurée, au potentiel d'abandon (—500 mV/E.C.S.). Fréquences exprimées en hertz.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — (1) *Étude des éprouvettes dont l'armature est à l'état passif.* — La figure 1 représente le diagramme d'impédance relatif aux éprouvettes cylindriques ne contenant pas de chlorure de calcium, laissées au potentiel d'abandon dans la solution d'eau de chaux. Un diagramme identique a été relevé avec l'éprouvette parallélépipédique non fissurée immergée dans la solution de chlorure de sodium.

Dans les deux cas, l'acier de l'armature est à l'état passif que caractérise le diagramme de la figure 1. Ceci est confirmé par la similitude que l'on peut relever entre l'allure de ce diagramme et celle des diagrammes obtenus par exemple avec une électrode de fer polarisée dans le domaine de passivité dans une solution d'acide sulfurique.

(2) *Étude de la passivation et de la corrosion des armatures.* — Les figures 2 et 3 correspondent aux diagrammes d'impédance relevés au potentiel d'abandon, respectivement avec l'éprouvette cylindrique chargée en chlorure de calcium, et avec l'éprouvette parallélépipédique fissurée.

L'armature de l'éprouvette chargée en chlorure de calcium est totalement dépassivée, à cause de la concentration élevée des anions Cl^- dans le liquide interstitiel. Avec l'éprouvette fissurée, la dépassivation du métal est localisée en fond de fissure, à l'endroit où le métal n'est plus au contact du milieu à pH 13, mais directement au contact de la solution de chlorure de sodium à pH 7 environ. Dans les deux cas, on constate que le diagramme d'impédance est très différent de celui de la figure 1. Les diagrammes des figures 2 et 3 se caractérisent par l'existence, en haute fréquence, d'un arc de cercle, et en basse fréquence, par l'existence d'une partie linéaire de pente égale à 1.

(3) *Mécanisme de corrosion des armatures.* — L'arc « hautes fréquences » qui n'apparaît pas avec les armatures passives (*fig.* 1), mais uniquement lorsqu'on a affaire à un processus de corrosion (*fig.* 2 et 3), a été attribué [4] aux propriétés diélectriques d'un film superficiel formé, par le processus de corrosion, sur le métal. L'obtention, en basse fréquence, d'une partie linéaire, de pente 1, indique que dans les conditions où nous nous sommes placés, la cinétique de corrosion est partiellement contrôlée par la diffusion d'un des réactifs. Lorsque les conditions d'environnement sont moins agressives, les diagrammes sont fondamentalement différents de ceux que nous présentons et indiquent que le processus n'est pas contrôlé par la diffusion [4].

Pour les milieux non désaérés dans lesquels nous travaillons, le processus de corrosion des armatures, à pH = 12,4 (solution saturée de chaux), comme à pH 7 (solution de chlorure de sodium à 3 %), résulte exclusivement du couplage entre la dissolution de l'acier :

$$Fe \rightarrow Fe^{2}+2e^-$$

et la réduction de l'oxygène dissous dans l'électrolyte :

$$1/2\,O_2+2\,H_2O+2\,e^- \rightarrow 2\,OH^-.$$

La partie « basses fréquences » des diagrammes d'impédance des figures 2 et 3 traduit vraisemblablement l'intervention dans le mécanisme de corrosion d'une étape de diffusion de l'oxygène dans l'électrolyte, sous l'effet d'un gradient de concentration. Ce gradient résulte de l'appauvrissement en oxygène, de la surface de l'armature, où cette espèce est consommée.

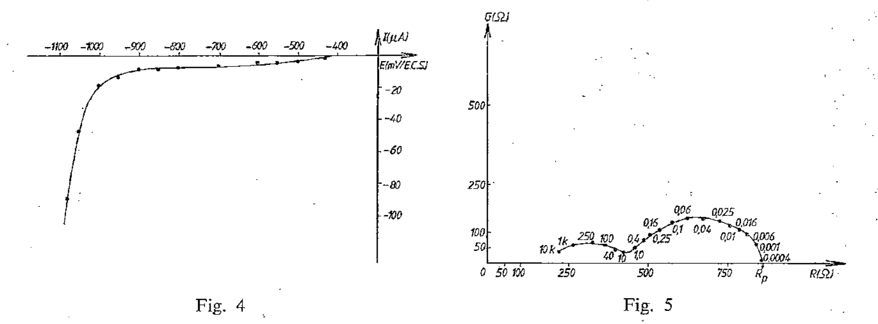


Fig. 4. — Courbe intensité-potentiel stationnaire cathodique d'une éprouvette chargée en $CaCl_2$.

Fig. 5. — Diagramme d'impédance d'une éprouvette chargée ou non chargée en $CaCl_2$, à −1 100 mV/E.C.S. Fréquences exprimées en hertz.

(4) *Comportement des armatures sous polarisation cathodique.* — La courbe intensité-potentiel stationnaire de la figure 4 indique que pour une éprouvette dont l'armature est

dépassivée, dès les faibles surtensions cathodiques (250 mV environ), on atteint le courant limite de diffusion correspondant à la réduction de l'oxygène. A-700 mV/E.C.S., le diagramme relatif à une éprouvette cylindrique contenant du chlorure de calcium est très semblable à celui de la figure 3 et met encore en évidence ce phénomène de diffusion, alors que dans les mêmes conditions, avec une éprouvette non chargée en chlorure de calcium, le diagramme d'impédance reste pratiquement identique à celui de la figure 1, qui caractérise l'état passif du métal.

Au potentiel cathodique de -970 mV/E.C.S., commence le dégagement d'hydrogène sur les armatures des éprouvettes immergées dans l'eau de chaux. Cette valeur est en bon accord avec celle donnée par la formule théorique approchée $E_{mV} = 250-59$ pH. Aux potentiels inférieurs à -970 mV/E.C.S., la partie linéaire disparaît sur les diagrammes relatifs aux éprouvettes contenant du chlorure de calcium, et ces diagrammes deviennent identiques à ceux relevés au même potentiel avec les éprouvettes ne contenant pas de chlorure de calcium (*fig.* 5). On peut considérer que leur allure est caractéristique du dégagement d'hydrogène, et de la présence d'hydrogène adsorbé sur l'acier.

CONCLUSION. — Nous avons voulu montrer dans cette Note qu'il était possible, par la mesure de l'impédance électrochimique, de contrôler l'état passif d'une armature métallique dans du mortier ou du béton imprégné d'eau, et de mettre en évidence la dépassivation locale ou totale de l'acier, provoquée par les anions Cl^-. Il nous a été possible également, par cette méthode, de vérifier le contrôle de la cinétique de corrosion des armatures par la diffusion de l'oxygène dans l'électrolyte, au sein du mortier ou dans une fissure. En outre nous avons montré que sous polarisation cathodique, en l'absence de dégagement l'hydrogène, il était encore possible de faire la différence entre une armature passive et une armature dépassivée par l'adsorption des anions Cl^-. Enfin nous avons pu mettre en évidence une allure de diagramme d'impédance caractérisant le dégagement d'hydrogène sur l'armature. Nous pensons donc que la méthode qui consiste à mesurer l'impédance électrochimique des armatures métalliques peut permettre le contrôle *in situ* de constructions en béton armé immergées dans un milieu aqueux.

Étude réalisée avec la collaboration du Centre océanographique de Bretagne du CNEXO.

(*) Remise le 11 février 1980; acceptée après révision le 30 juin 1980.

[1] P. LONGUET, P. PEGUIN, M. RUBAUD et A. ZELWER, *Corrosion, Traitements, Protection, Finition*, 21, n° 3, 1973, p. 155.

[2] P. DELMAS, *Revue des matériaux de construction*, 702, n° 5, 1976, p. 291.

[3] P. LONGUET, *Silicates industriels*, 7/8, 1976, p. 321.

[4] D. G. JOHN, P. C. SEARSON et J. L. DAWSON, *Séminaire* (sur invitations), Copenhague, 23-27 septembre 1979.

[5] I. EPELBOIN et M. KEDDAM, *J. Electrochem. Soc.*, 117, n° 8, 1970, p. 1052.

[6] C. GABRIELLI et M. KEDDAM, *Electrochimica Acta*, 19, 1974, p. 355.

[7] F. WENGER et R. WIART, *J. Chim. Phys.*, n° 10, 1974, p. 1307.

École centrale des Arts et Manufactures,
Grande Voie des Vignes, 92290 *Châtenay-Malabry.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Fixation de l'albumine par le polyéthylène oxydé en surface*. Note (*) de **Adam Baszkin** et **Marie-Martine Boissonnade**, transmise par Adolphe Pacault.

On étudie la fixation de l'albumine bovine sur le polyéthylène hydrophobe non oxydé et sur les polyéthylènes rendus polaires par oxydation chimique. On constate que la fixation de la protéine augmente avec le taux d'oxydation chimique. Une comparaison avec l'adsorption d'ions calcium met en évidence l'influence de la taille des molécules sur leur fixation en surface.

Binding of bovine albumin has been performed on hydrophobic unoxidized polyethylene and on polyethylene films made polar by chemical oxidation. The amount of bound protein increases with the degree of oxidation. The comparison with calcium ion adsorption on the same surfaces shows the influence of molecule size upon the surface binding.

INTRODUCTION. — Les implants polymériques utilisés comme prothèses cardio-vasculaires adsorbent les protéines plasmatiques. Ces couches protéiques affectent l'adhérence et l'agrégation plaquettaire, facteurs directement liés à la thrombose ([1]-[7]). Il a été démontré que cette adhérence diminue sensiblement lorsque les matériaux polymériques sont recouverts d'une couche d'albumine ([1], [4], [5], [7]). Par contre, l'adhérence plaquettaire est importante pour les surfaces revêtues d'une couche de fibrinogène ou de γ-globuline ([1], [3], [5]).

D'autre part certaines études montrent que l'albumine s'adsorbe sur les sites hydrophiles des polymères ([6], [7]).

Le but de ce travail a été de montrer comment varie la fixation de l'albumine sur du polyéthylène dont l'hydrophilie superficielle est modifiée par oxydation chimique.

En effet, le matériau non thrombogénique idéal, l'endothélium vasculaire, est composé de microdomaines hydrophiles et hydrophobes séparés [9].

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Nous avons utilisé un film de polyéthylène « Polyane » de la Société « La Cellophane ». La densité de ce film est de 0,92 g/cm^3 (à 23°C), son épaisseur est de 100 μm.

L'oxydation du polyéthylène est obtenue par immersion des échantillons dans le mélange ($H_2SO_4+KClO_3$). Différents degrés d'oxydation sont obtenus quand on fait varier la concentration de $KClO_3$ du milieu oxydant.

L'analyse par spectroscopie infrarouge révèle la présence de groupes carbonyle sur les surfaces de polyéthylène oxydé ([10], [11]). Ces surfaces adsorbent des ions Ca^{2+} marqués au ^{45}Ca. Le dosage des sites polaires est donc effectué à l'aide d'une technique radiochimique d'adsorption d'ions Ca^{2+} décrite précédemment [10]. Pour nos expériences on utilise l'albumine bovine, fournie par Sigma.

Les échantillons de polyéthylène sont immergés dans le tampon NaH_2PO_4-NaOH, force ionique en $Na^+ = 5.10^{-2}$ M, pH = 7,5. La solution est dégazée à l'aide d'une pompe à vide, afin de décrocher les bulles d'air des échantillons. On y ajoute la quantité d'albumine nécessaire pour obtenir la concentration désirée, puis une faible quantité d'albumine marquée à l'^{125}I. La réaction dure 3 h. Les échantillons sont tous rincés avec le même volume d'eau, pour éliminer la protéine non fixée, puis placés dans des tubes pour le comptage. La quantité de protéine fixée sur les échantillons (μg/cm^2) est trouvée par comparaison avec le comptage d'une solution de référence. Les détails de cette technique, le procédé de nettoyage des échantillons de polymère, le marquage de la protéine à l'^{125}I ont été décrits précédemment [12].

La variation de la densité superficielle (δ) de sites polaires en fonction du pourcentage de $KClO_3$, en poids, dans le mélange oxydant est représentée dans le tableau. Notons que cette densité augmente avec le pourcentage de $KClO_3$ et qu'elle présente un plateau entre 1,98 et 4,76 %. Nous avons déjà démontré précédemment, par des mesures de mouillabilité, que ce plateau correspond à la saturation de la surface du polyéthylène en sites polaires. L'action de milieux oxydants plus énergétiques conduit à la création des sites polaires profonds accessibles comme les sites superficiels aux ions calcium [13].

TABLEAU

Effet de l'oxydation du polyéthylène. Variation du nombre des sites polaires créés en fonction du pourcentage de $KClO_3$ (en poids) dans le mélange oxydant.

	Non oxydé	0,1 %	0,37 %	1,98 %	4,76 %	9,09 %	13 %
$\delta . 10^{14}$ sites/cm². . .	0	2	3,5	20	20	48	70

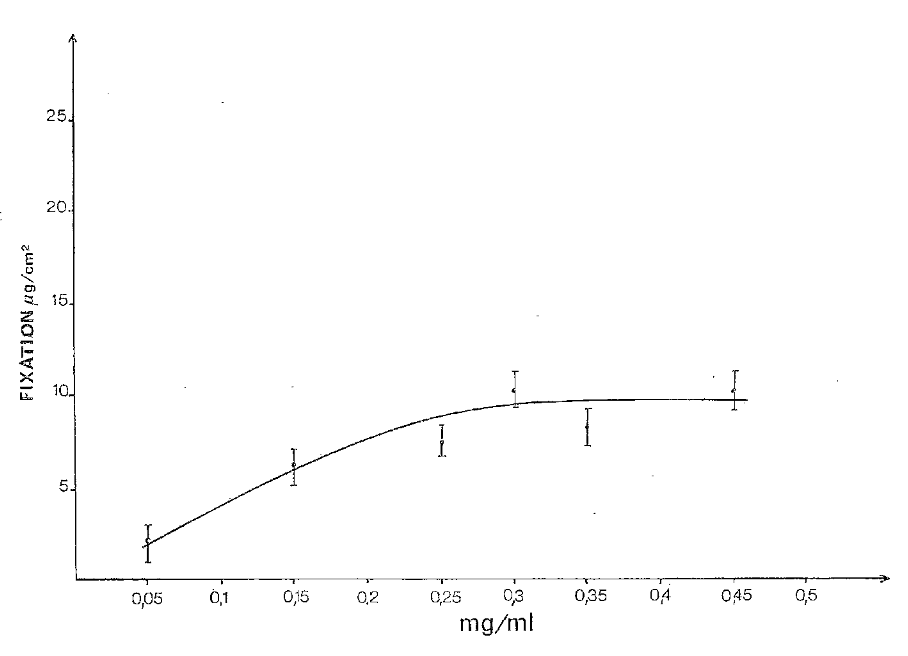


Fig. 1. — Fixation de l'albumine sur le polyéthylène oxydé (4,78 % $KClO_3$) en fonction de se concentration en solution. pH = 7,5.

La figure 1 représente, en fonction de la concentration, le taux de l'albumine fixée à la surface de films de polyéthylène oxydé (concentration du $KClO_3$ dans le mélange oxydant 4,76 %). Cette fixation présente un plateau à partir de 0,30 mg/ml de l'albumine en solution. Il convient de noter que d'autres auteurs, utilisant la spectroscopie infrarouge, obtiennent sur différents polymères des plateaux d'adsorption pour une même concentration en protéine [2].

Les mesures de la variation de la fixation de l'albumine en fonction du taux d'oxydation, représentées dans la figure 2,ont été effectuées avec une concentration d'albumine égale à 0,35 mg/ml. Cette valeur correspond au plateau de la courbe de la figure 1. On observe qu'aux faibles taux d'oxydation, la fixation de l'albumine augmente sensiblement (portion agrandie de la figure). On atteint un plateau correspondant approximativement à 13 $\mu g/cm^2$ de protéine fixée.

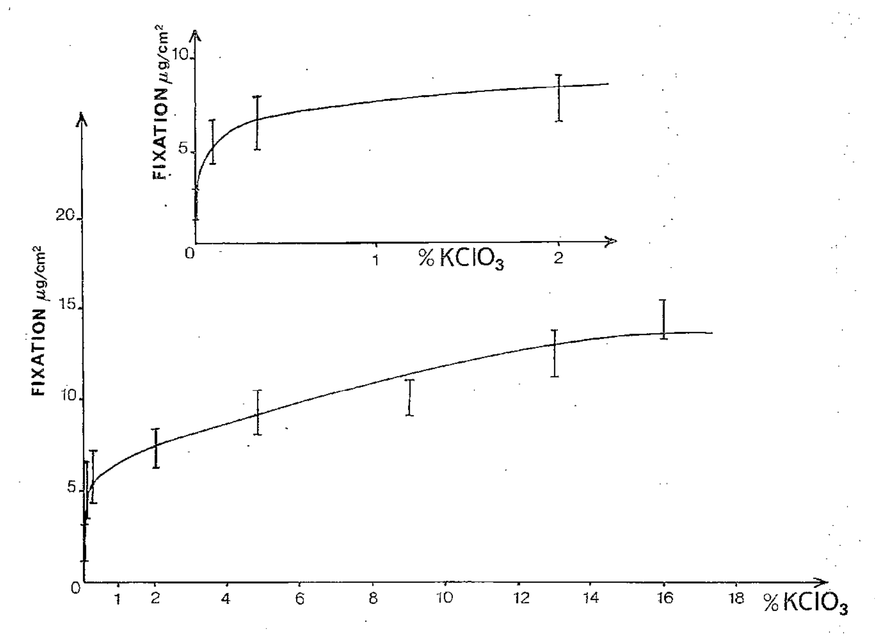


Fig. 2. — Fixation de l'albumine en fonction du taux d'oxydation.
Concentration de l'albumine en solution : 0,35 mg/ml. pH = 7,5.

Conclusion. — Nos expériences montrent que la fixation de l'albumine par les échantillons de polyéthylène oxydés est différente de l'adsorption des ions calcium. L'albumine de poids moléculaire 69 000 est une grosse molécule et comme le montre la figure 2, on n'observe pas sa pénétration au cours de la fixation dans les couches sous-jacentes du polymère, contrairement aux ions calcium.

D'autre part, l'albumine est composée d'environ 590 acides aminés polaires et non polaires. Entre la couche adsorbée d'albumine et le polyéthylène non-oxydé, il ne peut exister que des interactions hydrophobes. Par contre l'apparition des sites hydrophiles en quantité croissante sur les films oxydés, augmente le taux de fixation probablement dû aux interactions hydrophiles, entre le polymère et la protéine.

L'étude de la fixation de l'albumine, en fonction du pH, à la surface libre et à l'interface polyéthylène-solution d'albumine, est en cours. L'analyse des forces dispersives et polaires entre les divers échantillons de polyéthylènes de différents taux d'oxydation et la solution d'albumine est également en cours. Ces études peuvent apporter des renseignements concernant le mécanisme de la fixation.

(*) Reçue le 24 juillet 1980, acceptée le 6 octobre 1980.

[1] D. J. LYMAN, K. KNUTSON, B. MCNEILL et K. SHIBATANI, *Trans. Amer. Soc. Artif. Int. Organs*, 21, 1972, p. 49.

[2] S. W. KIM et R. G. LEE, *Applied Chemistry at Protein Interfaces, Adv. Chem. Series* 145, Amer. Chem. Soc., Washington D. C., 1975, p. 218.

[3] M. A. PACKHAM, G. EVANS, M. G. GLYN et J. F. MUSTARD, *J. Lab. Clin. Med.*, 73, 1969, p. 686.

[4] M. B. ZUCKER et L. VROMAN, *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, 131, 1969, p. 318.

[5] S. W. KIM et E. S. LEE, *J. Polymer Sc. Symp.*, C-66, 1979, p. 429.

[6] T. OKANO, S. NISHIYAMA, I. SHINOHARA, T. AKAIKE, Y. SAKURAI, K. KATAOKA et T. TSURUTA, *A.C.S. Polym. Prepr.*, 20, 1979, p. 571.

[7] K. KATAOKA, J. OKANO, T. AKAIKE, Y. SAKURAI, M. MAEDA, T. NISHIMURA, Y. NITADORI et T. TSURUTA, 1er *Congrès mondial sur les biomatériaux*, Autriche, 1980, Communication p. 27.

[8] D. L. COLEMAN, A. I. ATWOOD et J. D. ANDRADE, *J. Bioengineering*, 1, 1976, p. 33.

[9] D. N. SAWYER, C. BURROWS, J. OGONIAK, A. O. SMITH et S. A. WESOLOWSKI, *Trans. Amer. Soc. Artif. Int. Organs*, 10, 1964, p. 316.

[10] A. BASZKIN et L. TER-MINASSIAN-SARAGA, *J. Polymer Sc.*, C, 34, 1971, p. 243.

[11] B. CATOIRE, P. BOURIOT, A. BASZKIN, L. TER-MINASSIAN-SARAGA et M. M. BOISSONNADE, *J. Colloid Interf. Sc.*, 1980 (sous presse).

[12] A. BASZKIN et D. J. LYMAN, *J. Biomed. Mater. Res.*, 14, 1980, p. 393.

[13] A. BASZKIN, M. DEYME, M. NISHINO et L. TER-MINASSIAN-SARAGA, *Prog. Colloid Polymer Sc.*, 61, 1976, p. 97.

Laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces et des Membranes,
Équipe de Recherche du C.N.R.S., associée à l'Université Paris-V,
U.E.R. Biomédicale 81, 45, *rue des Saints-Pères*, 75270 *Paris Cedex* 06.

CHIMIE DE COORDINATION. — *Étude par résonance magnétique nucléaire (^{31}P et ^{27}Al) des interactions entre le nitrate d'aluminium et le triphosphate d'adénosine.* Note (*) de **Jean-Pierre Laussac** et **Jean-Pierre Laurent**, présentée par Fernand Gallais.

Les interactions entre l'aluminium et le phosphate d'adénosine (ATP) ont été étudiées à l'aide de la résonance magnétique nucléaire des noyaux ^{31}P et ^{27}Al. Des mélanges équimoléculaires d'ATP et de nitrate d'aluminium en solution dans l'eau lourde à différents pH ont été examinés. Les résultats peuvent s'interpréter en admettant l'existence de deux complexes dans le domaine de pH compris entre 4,4 et 10,2.

The interactions between aluminum and ATP have been studied by ^{31}P and ^{27}Al magnetic resonance. Mixtures made from equimolar amount of aluminum nitrate and ATP in D_2O have been investigated at various pH values. The data thus obtained support the existence of two complexes in the 4.4 to 10.2 pH range.

L'aluminium est généralement considéré comme un élément non toxique et dépourvu d'activité biologique. Cependant son intervention dans la genèse d'un certain nombre de maladies du système nerveux est de plus en plus évoquée. En 1972 Alfrey et coll. [1] décrivent un nouveau syndrome, « l'encéphalopathie progressive », se manifestant chez les patients souffrant d'insuffisance rénale chronique et soumis à des dialyses répétées. Son évolution est fatale en quelques mois. Ces mêmes auteurs et d'autres groupes devaient, par la suite, montrer que ces troubles s'accompagnaient d'une augmentation considérable de la concentration en aluminium dans le sang des patients et dans divers organes dont le cerveau et, plus particulièrement, la substance grise ([2], [3], [4]). Récemment Crapper et coll. [5] ont étudié les rapports existant entre l'aluminium et la démence d'Alzheimer. Ils ont montré que le métal intervient essentiellement au niveau de la chromatine nucléaire. Il n'en reste pas moins que le mécanisme responsable de la toxicité de l'aluminium reste encore très largement inconnu.

Des données expérimentales, d'ordre clinique en particulier, suggèrent l'intervention de la parathormone comme médiateur principal de la surcharge tissulaire en aluminium. Son taux augmente en effet de façon significative chez les dialysés [6]. Par ailleurs, Womack et coll. [7] ont montré que l'aluminium inhibe la réaction enzymatique de l'hexokinase du cerveau. Dans cette réaction le triphosphate d'adénosine (ATP) est associé à des ions Mg^{2+} et on pourrait envisager une compétition entre les deux métaux. C'est dans cette perspective que se situent nos travaux concernant l'étude des interactions de l'aluminium avec l'ATP à l'aide de la résonance magnétique des noyaux ^{31}P et ^{27}Al.

Nous avons examiné des solutions équimoléculaires (5.10^{-2} mole.l^{-1}) d'ATP et de nitrate d'aluminium dans l'eau lourde à différents pH.

Les résultats relatifs au phosphore-31 apparaissent dans la figure où nous avons également indiqué le comportement de l'ATP libre. Celui-ci se caractérise par un déplacement important de P_γ à pH 6-7 alors que P_β est peu perturbé et P_α pratiquement non affecté. En présence d'aluminium, on note que :

— aux pH acides ($4,4 \leq pH \leq 5,8$) deux signaux seulement sont discernables;

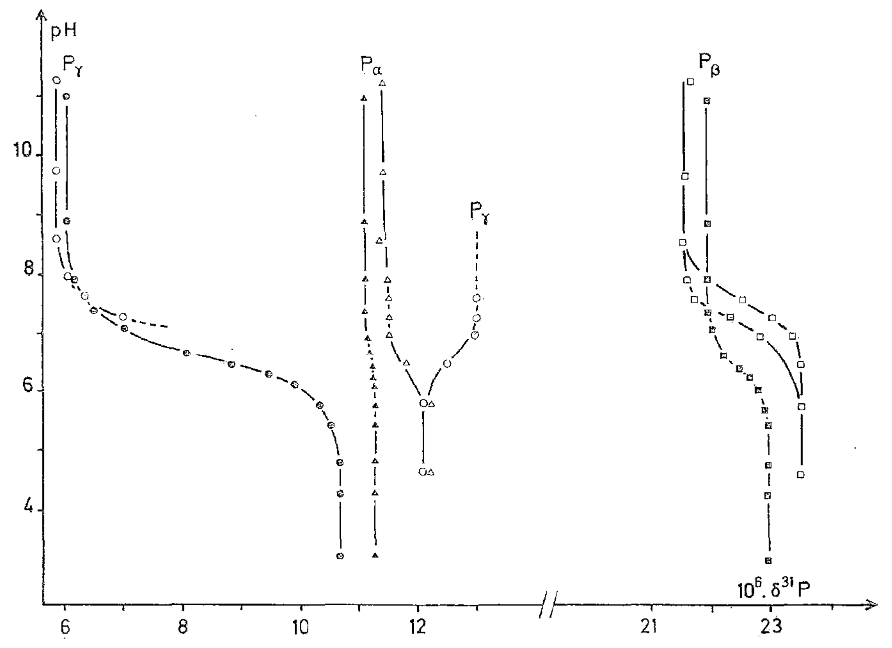
— au voisinage de la neutralité, le spectre renferme cinq signaux dont les intensités varient avec le pH;

— aux pH basiques ($pH \geqq 8$), le spectre comporte trois signaux.

On doit également remarquer, premièrement, que la résonance de P_γ subit, par rapport à l'ATP libre, un déplacement important qui atteint 6.10^{-6} à pH 7 et apparaît comme le plus grand qui ait été observé dans des systèmes ATP/métal diamagnétique [8] et, deuxièmement,

que la présence d'aluminium augmente la constante d'écran des trois phosphores alors que généralement cette constante diminue [8]. Les spectres de résonance de l'aluminium-27 ne donnent un signal qu'aux pH supérieurs à 4,4. En pH acide, l'aluminium se trouve en effet sous forme d'hydroxyde insoluble. Aux pH supérieurs le signal est centré à -10.10^{-6} et présente une largeur à mi-hauteur ($\Delta\nu\, 1/2$) de 700 Hz.

L'intensité de ce signal varie avec le pH, croissant jusqu'à pH 6 puis décroissant et disparaissant pour pH 7,5.



Courbes $\delta^{31}P = f$ (pH observé) pour les différents atomes de phosphore. ATP 5.10^{-2} M : P_α – ▲ –; P_β – ▣ –; P_γ – ⊛ –; ATP 5.10^{-2} M + Al (III) 5.10^{-2} M : P_α – △ –; P_β – □ –; P_γ – ○ –.

Cet ensemble de résultats permet de penser que les interactions aluminium-ATP ne sont effectives qu'au delà de pH 4,4. Elles conduisent alors à la formation d'un complexe caractérisé par un $\delta^{27}Al = -10.10^{-6}$ et un $\Delta\nu\, 1/2 \simeq 700$ Hz, c'est-à-dire dans lequel le noyau ^{27}Al serait placé dans un environnement octaédrique de haute symétrie [9]. L'absence de signal en résonance de ^{31}P attribuable à l'ATP libre indique que ce complexe renferme un atome d'aluminium par molécule d'ATP. Il serait complètement dissocié à pH 7,5. La présence d'une deuxième espèce à partir de pH $\simeq$ 6 est démontrée par l'observation de deux jeux de signaux en résonance de ^{31}P. Le fait que le signal correspondant de ^{27}Al ne soit pas observé peut s'expliquer par un élargissement considérable en rapport avec une forte baisse de la symétrie autour de l'aluminium. Dans ce deuxième complexe les perturbations observées au niveau des phosphores α et β sont faibles. Il pourrait s'agir d'une forme dimère $(ATP)_2(Al)_2$ ou $(ATP)_2Al$ faisant intervenir des interactions entre les cycles des bases adénosines comme sembleraient l'indiquer les premiers résultats obtenus dans l'étude en résonance du proton et du carbone-13 [10]. Il est à souligner que cette deuxième espèce se

dissocie dès pH 9,1; on observe en effet, en résonance de ^{27}Al, l'apparition d'un pic attribuable à $[Al(OH)_4]^-$. Des mesures d'intensité montrent qu'à pH 10,2 la dissociation est totale.

En conclusion, nous retiendrons que les interactions entre l'ATP et l'aluminium peuvent être décrites en termes de deux complexes. Le premier ($4,4 \leqq pH \leqq 7,5$) présenterait un aluminium hexacoordonné, fortement lié à l'ATP par les groupements phosphate β et γ. Le second ($6,0 \leqq pH \leqq 10,2$) serait plus labile et la coordination au métal ferait intervenir les groupements phosphate α et β.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Les spectres RMN ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre « Bruker WH 90 » opérant en mode pulsé à 36,44 MHz pour ^{31}P et 22,63 MHz pour ^{27}Al. Les déplacements chimiques exprimés en 10^{-6} sont repérés par rapport aux signaux de résonance de H_3PO_4 et $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ utilisés en références externes.

(*) Remise le 22 septembre 1980.

[1] A. C. ALFREY, J. M. MISHELL, J. BURKS, S. T. CONTIGUGLIA, H. RUDOLPH, E. LEWIN et J. H. HOLMES, *Trans. Amer. Soc. Artif. Int. Organs*, 18, 1972, p. 257.

[2] A. C. ALFREY, G. R. LE GENDRE et W. D. KAENY, *N. Engl. J. Med.*, 294, 1976, p. 184.

[3] G. M. BERLYNE, *Miner. Elect. Metab.*, 2, 1979, p. 71.

[4] A. BUGE, R. ESCOUROLLE, M. POISSON, F. GRAY, J. M. BLEIBEL et M. C. JAUDON, *Nouv. Presse Méd.*, 7, 1978, p. 85.

[5] D. R. CRAPPER, S. QUITTKAT, S. S. KRISHNAN, A. J. DALTON et U. DE BONI, *Acta Neuropathol.*, 50, 1980, p. 19.

[6] G. H. MAYOR, S. M. SPRAGUE, M. R. HOURANI et T. V. SANCHEZ, *Kidney Int.*, 17, 1980, p. 40.

[7] F. C. WOMACK et S. P. COLOWICK, *Proc. Natl. Acad. Sc. U.S.A.*, 76, 1979, p. 5080.

[8] J. L. BOCK, *J. Inorg. Biochem.*, 12, 1980, p. 119.

[9] H. HARAGUCHI et S. FUJIWARA, *J. Phys. Chem.*, 73, 1969, p. 3467.

[10] J. P. LAUSSAC, résultats non publiés.

Laboratoire de Chimie de Coordination du C.N.R.S.
associé à l'Université Paul-Sabatier,
205, *route de Narbonne*, 31400 *Toulouse.*

CHIMIE ORGANIQUE : STRUCTURE ET RÉACTIVITÉ. — *Le dichroïsme circulaire de la bande* $n \rightarrow \Pi^*$ *des* (—)*alcoyl-4 thiazolidinethiones-2. Essai d'analyse conformationnelle.* Note (*) de **Françoise Chanon, Michel Chanon, Bengt Nordén** et **Jacques Metzger,** transmise par Max Mousseron.

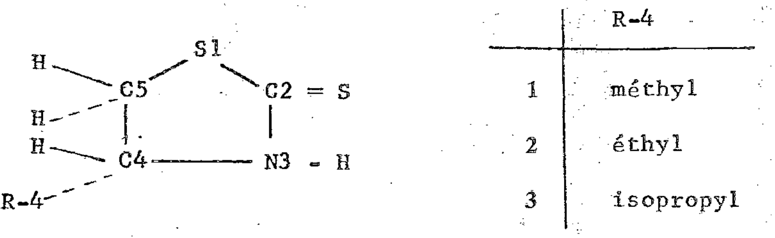
Dans les (—)alcoyl-4 thiazolidinethiones-2 le signe et l'intensité de l'effet Cotton sont reliés à la chiralité du cycle. Ils confirment les résultats de l'analyse conformationnelle obtenus par RMN ^{13}C et RMN ^{1}H : orientation pseudo-axiale du méthyle dans la méthyl-4 thiazolidinethione-2 et diminution de la préférence pseudo-axiale quand la taille du substituant croît.

In the case of (—)*-4-alcoylthiazolidine-2-thiones the size and the magnitude of the Cotton effect are related to the chirality of the ring. They confirm the conformational results previously obtained by* ^{13}C *NMR and* ^{1}H *NMR studies.*

Dans le cas des hétérocycles pentagonaux carbonylés et thiocarbonylés, les propriétés chiroptiques de la bande associée à la transition $n \rightarrow \Pi^*$ résultent des contributions de la chiralité du cycle et de la disposition asymétrique des substituants. Dans le cas d'hétérocycles plissés il existe une relation directe entre le signe de l'effet Cotton associé à la transition $n \rightarrow \Pi^*$ et la conformation du cycle (chiralité du cycle); la disposition des substituants par rapport au chromophore paraît produire des effets de second ordre [1].

Dans le cas de cycles plans (géométrie bloquée) la chiralité du cycle étant nulle, les propriétés optiques dépendent alors uniquement de la configuration des atomes voisins du chromophore ([1 *m*], [1 *j*]). L'intensité du $\Delta\varepsilon$ est donc faible comparativement au cas précédent.

Dans le cas des (—)alcoyl-4 thiazolidinethiones-2 ((—)alcoyl-4THTH-2), **1**, **2**, **3** :



	R-4
1	méthyl
2	éthyl
3	isopropyl

nous allons tenter de mettre en évidence l'existence de l'influence de la chiralité du cycle par une étude de l'effet Cotton à deux températures.

Principe de l'étude de l'effet Cotton a deux températures. — Quand un composé présentant un effet Cotton existe sous plusieurs conformations, l'effet global observé est la moyenne pondérée des contributions individuelles de chaque conformation. Un abaissement de température a pour effet d'augmenter la concentration des conformations les plus stables donc d'accroître leur participation à l'effet global. En général, l'absence de variation du D.C. par abaissement de température peut être considérée comme caractéristique soit d'un système rigide, soit d'une distribution statique des populations [2]. Il est difficile de discerner les effets de solvants de ceux de la mobilité conformationnelle [2 *c*]; on se limitera donc ici à une étude qualitative pour vérifier les résultats conformationnels obtenus par ailleurs. Toutefois on note des effets de solvants négligeables dans les thionocarbonates cycliques ([1 *l*], [1 *m*]) et dans les thionamides acycliques [3].

APPLICATION AUX (–)ALCOYL-4 THIAZOLIDINETHIONES-2.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Les propriétés spectrales des (–) alcoyl-4 THTH-2 **1**, **2**, **3** ont été étudiées dans le CH_2Cl_2 à 27 et –75° et sont consignées dans le tableau. Les courbes de D.C. des (–)R-4 THTH-2 présentent trois effets Cotton distincts :

— deux effets Cotton négatifs pour les bandes centrées sur 251 et 275 nm. Ils sont associés aux transitions $\Pi \rightarrow \Pi^*$ détectées par spectroscopie ultraviolette;

— un effet Cotton positif centré sur 340 nm associé à la transition $n \rightarrow \Pi^*$ du thiocarbonyle. L'examen du tableau 1 conduit aux conclusions suivantes. Pour une (–) alcoyl-4 THTH-2 donnée, un abaissement de température provoque un déplacement

TABLEAU I

Propriétés spectrales des (–)alcoyl-4 thiacolidinethiones-2, à deux températures dans le chlorure de méthylène [λ_{max} (nm)]

	Absorption		Dichroïsme circulaire T1 = 27°		T2 = –75°		$I_{T1}^{T2} = \frac{\Delta\varepsilon_{-75°} - \Delta\varepsilon_{25°}}{\Delta\varepsilon_{25°}}$
(–)alcoyl-4 THTH-2	λ_{max}	ε	λ_{max}	Δε	λ_{max}	Δε	[7]
Me-4 THTH-2	340	2,05	344	1,20	338	1,76	47
	280,2	4,23	273	7,5	278	–2,27	
	(246,4)		251	–3,33	251	–3,51	
Et-4 THTH-2	340	2,03	345	0,67	338	1,09	63
	280	4,22	275	–1,09	277	–1,82	
	(246,2)		252	–1,48	252	–1,98	
*i*Pr-4 THTH-2	336	2,07	345	1,20	336	2,5	108
	280	4,19	277	–3,09	275	–4,64	
	(247,8)		252	–2,74	252	–2,94	

hypsochrome des maximums de la courbe de D.C. et une augmentation de l'aire du maximum positif, traduisant une augmentation de la force rotationnelle. D'autre part, quand R-4 passe de méthyle à éthyle et à isopropyle, l'augmentation de la force rotationnelle s'accroît. La variation de la force rotationnelle peut être traduite par l'indice I_{T1}^{T2} :

$$I_{T1}^{T2} = \frac{\Delta\varepsilon_{T2} - \Delta\varepsilon_{T1}}{\Delta\varepsilon_{T1}}.$$

DISCUSSION DES RÉSULTATS. — La conformation la plus stable pour les (–)alcoyl-4 THTH-2 est une forme enveloppe avec le C4 hors du plan H–N–C(=S)-C5. L'équilibre conformationnel [*a*] s'écrit [4] :

[*a*] R-4 pseudo-axial ⇆ R-4 pseudo-équatorial

R-4, H, C4, HN, C5, S, S ⇌ HN, C5, S, S, R-4, C4, H

conformère A conformère B

Le déplacement de l'équilibre [*a*] vers le conformère le plus stable est responsable de la variation de l'effet Cotton observé par diminution de température. Par analogie avec les autres hétérocycles pentagonaux carbonylés et thiocarbonylés on applique la règle reliant la chiralité du cycle au signe de l'effet Cotton; on admet que les conformères dans lesquels C 4 est au-dessus du plan moyen ont une chiralité de même signe que **A** et les conformères avec C 4 au-dessous du plan ont une chiralité de même signe que **B**. Comment déterminer ce signe avec certitude ?

Un abaissement de température provoque une augmentation de la force rotationnelle positive : la conformation **X** la plus stable doit avoir une chiralité positive et la moins stable une chiralité négative; d'autre part l'indice I_{T2}^{T1} augmente quand R-4 passe de méthyle à éthyle et à isopropyle. Donc la prédominance de **X** diminue quand 1 taille de R-4 croît, **X** restant privilégiée. L'analyse conformationnelle par RMN ^{13}C et RMN ^{1}H a montré une préférence pseudo-axiale pour le substituant méthyle, diminuant quand la taille du substituant croît. Cette discussion justifie donc les attributions suivantes :

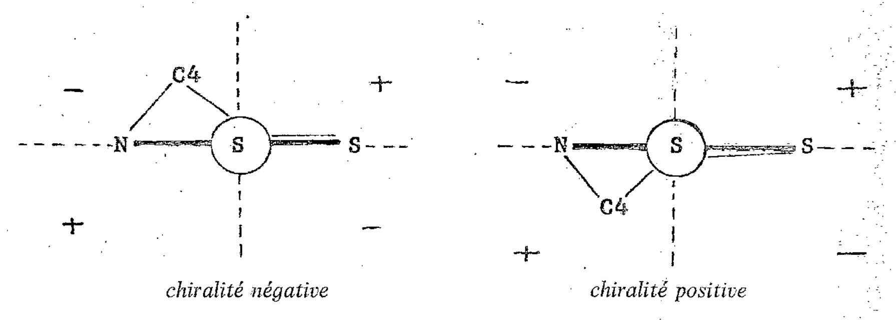
— **A** ou conformère pseudo-axial a une chiralité positive;

— **B** ou conformère pseudo-équatorial a une chiralité négative.

Si λ_A et λ_B sont les longueurs d'onde correspondant aux maximums en D.C., λ_A et λ_B sont très voisins, avec λ_A inférieur à λ_B; en effet une augmentation de la concentration en **A** par abaissement de température provoque un déplacement hypsochrome du maximum.

Kirk ([5], [6]) signale que dans le cas du cycle cyclopentanone l'application de la règle des secteurs aux deux conformations limites préférentielles (demi-chaise) permet de prévoir le signe de l'effet Cotton.

L'utilisation de la règle des secteurs pour le cycle thiazolidinethione-2 supposé plan, donnée par Kuryama [1 *j*] conduit au résultat :

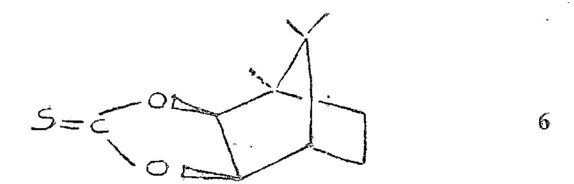


chiralité négative *chiralité positive*

Ce résultat est en contradiction avec nos conclusions précédentes. En fait cette contradiction peut avoir deux origines :

— le cycle de la thiazolidinethione-2 dans **4** et **5** n'est peut-être pas plan. En effet le cycle

	R
4	OAc
5	OH



6

thionocarbonate dans 6 a une conformation enveloppe avec C=S au sommet ([1 *m*], [8]);

— d'autre part les substituants —OA*c* en β du thiocarbonyle dans le cycle thiazolidinethione-2 peuvent avoir un effet qui modifie la répartition des secteurs du C=S.

L'utilisation de la règle des secteurs n'est probablement pas appropriée ici. Donc la contradiction de ses résultats avec les nôtres n'est pas inquiétante.

(*) Remise le 7 janvier 1980; acceptée après révision le 22 septembre 1980.

[1] (*a*) H. Wolf, *Tetrahedron Letters*, 1965, 1075; (*b*) H. Wolf, *Tetrahedron Letters*, 1966, 5151; (*c*) M. Legrand et R. Bucourt, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, 2241; (*d*) A. F. Beecham, *Tetrahedron Letters*, 1968, 2355; (*e*) A. F. Beecham, *Tetrahedron Letters*, 1968, 3591; (*f*) A. F. Beecham, *Tetrahedron*, 28, 1972, p. 5543; (*g*) W. Klyne, *Tetrahedron*, 13, 1961, p. 29; (*h*) P. Crabbé, *Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism in Organic Chemistry*, Holden Day, London, 1965; (*i*) D. A. Lightner, C. Djerassi, K. Takeda, K. Kuriyama et T. Komeno, *Tetrahedron*, 21, 1965, p. 1581; (*j*) K. Kuriyama, T. Komeno et K. Takeda, *Ann. Rept. Shionogi Res. Lab.*, 17, 1967, p. 66; (*k*) G. Snatzke, *Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism in Organic Chemistry*, G. Snatzke, éd., Heyden and Son, L.T.D., p. 384; (*l*) A. H. Haines et C. S. P. Jenkins, *Chem. Comm.*, 19, 1969, p. 350; (*m*) A. H. Haines et C. S. P. Jenkins, *J. Chem. Soc.*, C, 1971, p. 1438; (*n*) A. H. Haines et C. S. P. Jenkins, *J. Chem. Soc.*, C, 1972, p. 273.

[2] (*a*) C. Djerassi, R. Records, C. Ouannes et J. Jacques, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2378; (*b*) K. M. Wellman, E. Brunnenberg et C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1870; (*c*) A. Moscowitz, K. M. Wellman et C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 3515; (*d*) K. M. Wellman, W. S. Birggs et C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 73.

[3] J. V. Burakevich et C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 51.

[4] (*a*) F. Chanon, M. Rajzman, M. Chanon, J. Metzger et G. Pouzard, *Can. J. Chem.*, 58, 1980, p. 599; (*b*) F. Chanon, M. Rajzman, M. Chanon, J. Metzger, G. Pouzard et T. Drakenberg, *Can. J. Chem.*, 58, 1980, p. 604.

[5] (*a*) D. N. Kirk et W. Klyne, *J.C.S. Perkin* 1, 1976, p. 762; (*b*) D. N. Kirk, *J.C.S. Perkin* 1, 1976, p. 2171.

[6] (*a*) W. Klyne, *Tetrahedron*, 13, 1961, p. 29; (*b*) W. Klyne, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1396.

[7] G. Snatzke, *Cf.* [1 *k*], p. 335.

[8] C. Altona et M. Sundaralingham, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 1970, p. 1995.

Laboratoire de Chimie Organique A,
Université de Droit, d'Économie et des Sciences,
Centre de Saint-Jérome, 13013 *Marseille.*

CHIMIE PHYSIQUE ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE. — *Étude des mécanismes d'adsorption de l'atrazine par les humates calciques*. Note (*) de **Pierre Chassin, Raoul Calvet** et **Martine Tercé**, présentée par Pierre-Gilles de Gennes.

Dans ce travail, il est montré que l'adsorption de l'atrazine par les humates calciques a pour origine les zones graphitisées (formation de liaisons π) et les groupements carboxyliques ionisés (formation de liaisons hydrogène). Ces observations sont importantes car l'adsorption de l'atrazine par de tels produits dépendra de la structure secondaire (zones graphitisées) et de la structure tertiaire ou configuration spatiale (nombre et accessibilité des sites d'adsorption) des macromolécules d'humates calciques.

In this work, it was shown that the adsorption of atrazine by humic acids saturated by calcium is associated with the graphitic areas (π bonding) and the ionized carboxylic functions (hydrogen bonding). These observations are very important because the adsorption by these products depends upon the secondary structure (graphitic areas) and tertiary structure or spatial configurations (number and availability of adsorption sites) of Ca-humic acids.

Pour mieux comprendre la dynamique des produits pesticides utilisés en agriculture, il est nécessaire de connaître les mécanismes d'adsorption de ces produits par divers composés naturellement présents dans les sols, notamment les substances humiques.

Dans cette Note, nous nous limiterons à l'étude de l'adsorption d'un herbicide couramment utilisé — l'atrazine — par des acides humiques extraits de la lignite. Tous les résultats dont nous ferons état par la suite ont été obtenus avec des acides humiques dont le pH a été ramené à 7 en ajoutant de l'hydroxyde de calcium. Dans ces conditions, on peut admettre que toutes les fonctions carboxyliques portées par l'adsorbant sont ionisées.

Enfin, les isothermes d'adsorption ont été obtenues par la méthode des restes (quantité adsorbée = quantité apportée − quantité trouvée en solution à l'équilibre) et dans les conditions suivantes :

— utilisation de molécules marquées au ^{14}C;
— nombre de répétitions : 6;
— milieu d'adsorption : solution $CaCl_2$ N/10;
— température : 20°C;
— durée des expériences : 24 h.

Avec ce protocole, la variabilité des estimations sur les quantités adsorbées est de l'ordre de 1,5 %.

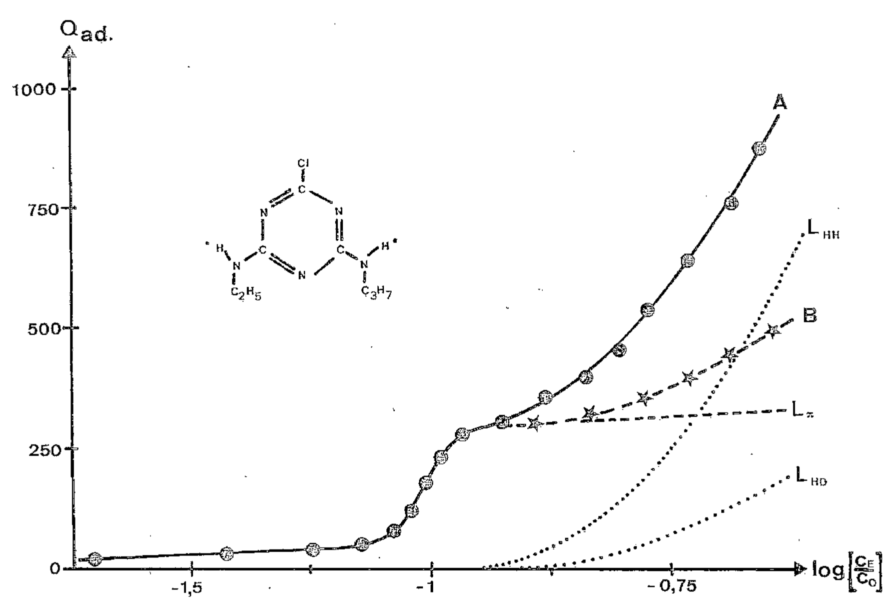
Résultats et discussion. — On a représenté, sur la figure, les isothermes d'adsorption de l'atrazine (2 chloro-4 éthylamino-6 isopropylamino-*s* triazine) sur des humates calciques ayant subi (isotherme B) ou non (isotherme A) une dessiccation. Sur cette figure, on a porté les quantités adsorbées, exprimées en microgrammes par gramme d'adsorbant déshydraté, en fonction de $\log C/C_0$ où C représente la concentration à l'équilibre et C_0 la concentration de la solution saturée. Avec l'atrazine utilisée, la solubilité mesurée est de 3.10^{-2} kg.m^{-3}.

On a choisi ce type de représentation car toute adsorption localisée avec présence de liaisons latérales entre les molécules d'adsorbat donne des isothermes caractéristiques de forme sigmoïde (isothermes de Frumkin-Fowler pour des énergies d'interactions latérales supérieures à 4 kT; isothermes de Tempkins pour des énergies d'interactions latérales inférieures ou égales à 4 kT) ([1], [4]). Avec ce type d'isothermes, deux données sont importantes :

— position du point d'inflexion : ce point apparaîtra pour des valeurs de $\log C_e/C_0$ d'autant plus petites que l'énergie d'interaction adsorbat-adsorbant sera grande;

— valeur de la dérivée au point d'inflexion : plus l'énergie d'interaction ω entre les molécules adsorbées sera grande et plus la valeur de la dérivée au point d'inflexion sera élevée avec, toutefois, une valeur limite $dQ/d(\log C_e/C_0) \to +\infty$ pour $\omega \to \omega_0$ ($\omega_0 \geqq 4\,kT$).

Dans notre cas (*fig.*), on remarque l'existence de deux domaines d'adsorption présentant des comportements très différents selon que les humates calciques ont été (isotherme B) ou non (isotherme A) déshydratés avant l'adsorption. C'est ainsi que l'adsorption basse énergie ($\log C/C_0 > -0{,}9$) est très sensible à la déshydratation alors que l'adsorption plus haute énergie ($\log C/C_0 < -0{,}9$) reste, aux erreurs expérimentales près, inchangée.



Isothermes d'adsorption de l'atrazine par les acides humiques. A, isotherme expérimentale obtenue avec des acides humiques hydratés; B, isotherme expérimentale obtenue avec des acides humiques déshydratés; L_{HH} et L_{HD}, estimation de l'adsorption par liaisons hydrogène avec des acides humiques hydratés (L_{HH}) ou déshydratés (L_{HD}); L_π, estimation de l'adsorption par liaisons π.

De cette observation, on en déduit que les deux domaines mis en évidence traduisent des mécanismes d'adsorption différents ayant des énergies d'interaction adsorbat-adsorbant différentes.

(1) *Étude de l'adsorption basse énergie.* — Sachant que l'accessibilité aux sites hydrophiles de l'adsorbant (humates calciques) par les molécules de solvant (eau) et de soluté (atrazine) est fortement réduite après une dessiccation (apparition de structures macromoléculaires compactes résultant de la formation de liaisons hydrogène intramoléculaires entre les groupements carboxyliques, phénoliques et alcooliques de l'adsorbant) ([7], [6], [2]), on en déduit que l'adsorption basse énergie est due à des interactions entre la molécule d'atrazine et les groupements hydrophiles. Comme cette adsorption de l'atrazine par les acides humiques est étroitement corrélée au taux d'ionisation des fonctions carboxyliques [3], on en conclut qu'elle a pour origine des interactions du type $COO^- \ldots \delta^+$, donc qu'elle est vraisemblablement liée à la formation de liaisons hydrogène entre les radicaux COO^-

et les protons portés par l'azote et inclus dans les groupements (-6 propylamino) et (-4 éthylamino).

(2) *Étude de l'adsorption haute énergie.* — Lorsque les expériences d'adsorption sont réalisées sur des humates calciques déshydratés, c'est-à-dire dans le cas où la fixation d'atrazine par formation de liaisons hydrogène intermoléculaires est réduite au maximum, on observe une isotherme du type Tempkins. Sachant que l'on obtient une isotherme ayant des caractéristiques analogues avec un adsorbant comme le polystyrène ([3], résultats non publiés), on admettra que l'adsorption d'atrazine par les humates calciques qui apparaît vers $\log C/C_0 \approx -1$ est à relier à des interactions entre les électrons π de l'adsorbant (noyau *s*-triazine) et de l'adsorbant (noyaux aromatiques des substances humiques).

Si l'on veut expliquer l'existence d'interactions latérales entre les molécules adsorbées, on doit admettre que les sites d'adsorption sont proches les uns des autres, c'est-à-dire que les noyaux aromatiques présents dans les substances humiques ne sont pas indépendants les uns des autres. Cette conclusion est d'ailleurs en accord avec les observations de Pollack et coll. [5] qui ont mis en évidence, par diffraction des rayons X, que les noyaux aromatiques formaient des structures compactes lamellaires qu'ils ont appelées « zones graphitisées ».

Conclusion. — De ces observations, plusieurs remarques importantes pour la poursuite des travaux sur l'adsorption, par les substances humiques, de molécules pesticides présentant des caractéristiques analogues à l'atrazine (présence d'un cycle aromatique et d'atomes porteurs d'excès de charge positive) peuvent être énoncées.

(1) Les isothermes d'adsorption sont des isothermes composites traduisant une fixation soit par liaisons hydrogène, soit par liaisons π. Sur la figure, on a tenté d'estimer les contributions respectives de ces deux mécanismes de fixation en décomposant l'isotherme en deux isothermes qui matérialisent la fixation d'atrazine soit par liaison π (courbe L_π), soit par liaisons hydrogène (courbes L_{HD} et L_{HH}). Il est d'ailleurs remarquable que sur des humates calciques déshydratés la fixation par liaisons hydrogène (courbe L_{HD}) est proportionnelle à la racine carrée du temps, ce qui laisse préjuger que l'adsorption est contrôlée par un phénomène de diffusion.

(2) Pour un même type d'acides humiques, les quantités fixées vont dépendre du nombre de sites d'adsorption accessibles. Il s'ensuit que tous les facteurs qui vont modifier la disponibilité des sites (état d'hydratation de l'adsorbant, nature du cation saturant les fonctions anioniques, pH et force ionique du milieu d'adsorption) seront des paramètres importants pour décrire l'adsorption.

(3) Pour un même état physico-chimique des systèmes, les contributions respectives des deux mécanismes, donc la forme des isothermes, dépendront du degré d'aromatisation, du nombre de fonctions carboxyliques, du poids moléculaire (pK_a) des substances humiques, c'est-à-dire de leurs origines pédoclimatiques.

Ces deux dernières remarques ont des conséquences pratiques importantes car la description de l'adsorption de telles molécules par la matière organique des sols ne pourra se faire que si l'on tient compte des processus d'humification (importance des structures secondaires de type graphitique, nombre de fonctions carboxyliques ionisées...) et des conditions pédoclimatiques dominantes qui vont déterminer la configuration spatiale des substances humiques.

(*) Remise le 2 juin 1980, acceptée après révision le 6 octobre 1980.

[1] J. M. Cases, *Bull. Mineral.*, 102, 1979, p. 684.

[2] P. Chassin, *Clay Minerals*, 14, 1979, p. 193.

[3] P. Chassin, R. Calvet et M. Tercé, *Ann. Agron.*, 1980 (à paraître).

[4] J. Oudar, *La chimie des surfaces*, Presses Universitaires de France, 1973, 171 p.

[5] S. S. Pollack, H. Lentz et W. Ziechmann, *Soil Science*, 112, (5), 1971, p. 318.

[6] M. Tschapek, G. Pozzo Ardizzi et S. G. de Bussetti, *Z. Pflanz und Bodenkde*, 1, 1973, p. 16.

[7] H. van Dijk, *Colloid Chemical Properties of Humic Matter*, in *Soil Biochemistry*, 2, 1971, p. 16, Marcel Dekker, New York.

Station de Science du Sol,
route de Saint-Cyr, I.N.R.A., 78000 *Versailles.*

CHIMIE PHYSIQUE ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE. — *Diffusion du sélénium dans le fer*. Note (*) de **Michèle Foucault-Villard, Patrick Benaben** et **Jean Le Coze**, présentée par Jacques Bénard.

La diffusion du sélénium dans le fer a été étudiée, entre 830 et 1 380°C, par une méthode d'évaporation à partir d'alliages monophasés polycristallins. Les résultats sont discutés en tenant compte de la taille des grains. Dans le fer α, le coefficient de diffusion en volume entre 870 et 900°C est voisin de 3.10^{-10} $cm^2.s^{-1}$; dans le fer γ, il peut se représenter par la relation :

$$D_\gamma (cm^2.s^{-1}) = 4,5.10^{-2} \exp\left(\frac{-213 \text{ kJ.mol}^{-1}}{RT}\right).$$

La diffusion intergranulaire du sélénium dans le fer γ devient prépondérante aux températures inférieures à 1100°C.

A study of the diffusion of selenium in iron has been performed at temperatures between 830 *and* 1,380°C, *using the method of evaporation from polycrystalline samples of single phase alloys. The influence of the grain size is discussed. In α-iron, the coefficient of volumic diffusion is approximately* 3.10^{-10} $cm^2.s^{-1}$ *between* 870 *and* 900°C. *In γ-iron we propose the following relation:*

$$D_\gamma (cm^2.s^{-1}) = 4,5.10^{-2} \exp\left(\frac{-213 \text{ kJ.mol}^{-1}}{RT}\right).$$

The diffusion of selenium in γ-iron is predominantly intergranular at temperatures lower than 1,100°C.

Le coefficient de diffusion du sélénium dans le fer n'a pas, à notre connaissance, été mesuré jusqu'à présent. Nous avons donc cherché à en obtenir un ordre de grandeur par la méthode d'évaporation à partir de lames à faces parallèles d'alliages monophasés. La solution de l'équation de Fick, correspondant à la situation expérimentale retenue est classique [1] :

$$\frac{\bar{c}}{C_0} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-(2n+1)^2 \frac{\pi^2 Dt}{l^2}\right]$$

avec C_0, concentration initiale uniforme dans l'échantillon; $\bar{c}$, concentration moyenne après le recuit de diffusion; t, durée du recuit; l épaisseur de la lame; D, coefficient de diffusion.

Compte tenu de la très faible solubilité du sélénium dans le fer ([2], [3]), les concentrations initiales C_0 ont été prises inférieures à 100.10^{-4} % en masse, afin que les échantillons soient monophasés lors des recuits de diffusion. Les alliages ont été élaborés à partir de fer pur à 99,99 % [4] et de sélénium pur à 99,999 %, par fusion sous protection d'argon-hydrogène, en nacelle d'argent refroidie [2]. Les barreaux obtenus, de 200 g environ, ont été utilisés dans l'état brut de solidification, car la mise en forme à froid était impossible (grande fragilité des alliages) et la mise en forme à chaud risquait d'entraîner des pollutions du métal.

Des lames à faces parallèles ont été prélevées perpendiculairement à l'axe du barreau, à l'aide d'une tronçonneuse de précision. Chaque lame, d'épaisseur 1 mm constante à ± 1 % près, a été découpée en deux parties : un échantillon A (10×10 mm) destiné à la mesure de C_0 et un échantillon B (15×15 mm) destiné au recuit de diffusion. Un tel découpage nous a permis de contrôler l'homogénéité des barreaux de départ : à titre d'exemple, sur une longueur de 3 cm, on a trouvé une variation de concentration massique, en sélénium de l'ordre de $\pm 5.10^{-4}$ % pour une teneur de 80.10^{-4} %.

Les recuits de diffusion ont été effectués sous balayage de gaz (argon à 20 % d'hydrogène), entre 830 et 1 380°C. La température a été mesurée à l'aide d'un couple thermoélectrique PtRh 10 %-Pt, avec une précision de l'ordre de ± 1 %; elle était stable à ± 2°C près.

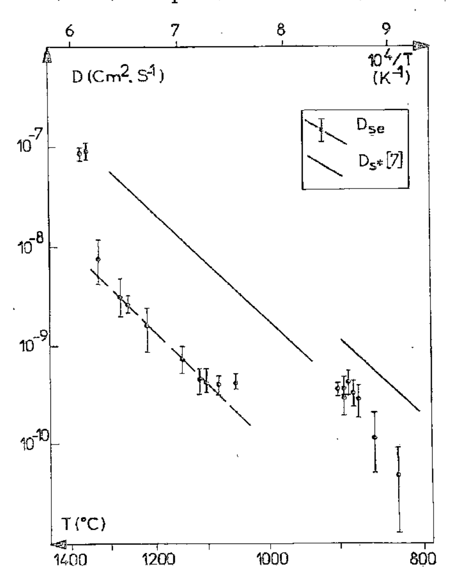
Après recuit, les échantillons B ont été découpés aux mêmes dimensions que A, afin de supprimer la perturbation des bords, lors des mesures de $\bar{c}$.

Les dosages de sélénium ont été réalisés par l'intermédiaire du radioisotope ^{75}Se, après radioactivation aux moyens de neutrons thermiques [5]. Afin d'éviter les séparations chimiques qui peuvent provoquer des pertes en sélénium, les mesures de radioactivité ont été effectuées directement sur les échantillons massifs. L'influence de la géométrie de comptage était minimisée par la forme reproductible des échantillons A et B, l'étalon étant un dépôt d'un sel de sélénium sur un papier filtre de même géométrie que les échantillons.

Le seuil de détection de la méthode de dosage est de 10^{-4} % en masse. Dans nos conditions de mesures, la précision de la méthode varie de ± 30 à ± 15 et ± 10 %, selon que les concentrations sont, respectivement, inférieures à 40.10^{-4}%, comprises entre 40 et 70.10^{-4} % ou comprises entre 70 et 100.10^{-4} % en masse [5].

On voit donc que les incertitudes sur les mesures de D résultent essentiellement des incertitudes sur les mesures des concentrations en sélénium.

Les résultats, rassemblés dans le tableau, sont représentés sur la figure, avec en chaque point, les intervalles d'erreurs calculés à partir des valeurs extrêmes du rapport $\bar{c}/C_0$.



Coefficient de diffusion du sélénium dans le fer.
Comparaison avec le soufre (courbe en trait continu d'après [7]).

Une deuxième cause de dispersion, en relation avec la variation de taille des grains, se manifeste par des déviations par rapport à une droite moyenne ([6], [7]). Les diamètres moyens des grains, révélés par l'attaque thermique ont été mesurés par micrographie optique. Pour avoir accès aux coefficients de diffusion volumique, nous avons supposé que la diffusion intergranulaire était négligeable, lorsque le diamètre des grains était supérieur à l'épaisseur de l'échantillon. Ceci permet de tracer la droite moyenne de la figure. On constate que entre 1 100 et 1 330°C, l'effet de la taille des grains est peu sensible. En revanche, une influence marquée de la diffusion intergranulaire, dans le domaine γ, apparaît aux températures inférieures à 1 100°C.

TABLEAU

Résultats des mesures des coefficients de diffusion du sélénium dans le fer

T (° C)	t (heures)	$\overline{C}$ (10^{-4} % masse)	Co (10^{-4} % masse)	D ($cm^2 . s^{-1}$)	Diamètre des grains (mm)
829	1560	50 ± 8	79 ± 8	$4{,}8.10^{-11}$	0,3
857	1560	36 ± 11	85 ± 9	$1{,}2.10^{-10}$	0,25
876	648	42 ± 5	75 ± 2	$2{,}9.10^{-10}$	0,5
883	624	32 ± 5	90 ± 9	$3{,}3.10^{-10}$	5 et 0,5
890	624	33 ± 5	95 ± 9	$4{,}3.10^{-10}$	10 et 1
894	648	37 ± 9	86 ± 5	$3{,}1.10^{-10}$	0,4
894	624	31 ± 5	86 ± 9	$3{,}7.10^{-10}$	10 et 1
902	648	32 ± 2	80 ± 5	$3{,}6.10^{-10}$	0,4
1053	180	56 ± 8	87 ± 9	$4{,}2.10^{-10}$	0,9
1082	1032	24 ± 4	82 ± 5	$4{,}0.10^{-10}$	0,3
1103	1032	14 ± 6	76 ± 2	$4{,}1.10^{-10}$	0,4
1116	1032	17 ± 6	77 ± 3	$4{,}5.10^{-10}$	0,4
1148	180	43 ± 4	86 ± 5	$7{,}3.10^{-10}$	2
1217	96	42 ± 6	85 ± 9	$1{,}6.10^{-9}$	2,5
1258	180	16 ± 3	79 ± 4	$2{,}6.10^{-9}$	4
1275	96	30 ± 9	97 ± 10	$3{,}1.10^{-9}$	2
1328	8	59 ± 7	90 ± 9	$7{,}5.10^{-9}$	0,5
1356	8	10 ± 3	94 ± 10	$9{,}0.10^{-8}$	
1370	8	5 ± 1,5	84 ± 7	$7{,}9.10^{-8}$	

Les résultats obtenus aux plus basses températures étudiées (829 et 857°C) paraissent particulièrement faibles. Il est probable que les échantillons se sont trouvés dans un état biphasé (fer α+FeSe) au début du recuit de diffusion.

Dans le domaine α, il n'est donc pas possible d'avancer une valeur de l'énergie d'activation de la diffusion. Cependant, certains échantillons possédant de très gros grains, nous pouvons donner l'ordre de grandeur du coefficient de diffusion en volume entre 870 et 900°C : $D_\alpha = 2$ à 5.10^{-10} cm^2.s^{-1}.

Dans le domaine γ, on peut représenter la diffusion en volume par :

$$D_\gamma(\text{cm}^2.\text{s}^{-1}) = 4{,}5.10^{-10} \exp\left(\frac{-213\,\text{kJ}.\text{mol}^{-1}}{RT}\right).$$

Par extrapolation jusqu'à 912°C, on trouve, à cette température, une discontinuité D_α/D_γ voisine de 30.

Entre 1 330 et 1 360°C apparaît une discontinuité qui fait penser à l'intervention de la phase δ. Il n'est pas possible, pour l'instant, d'affirmer que les points obtenus représentent la diffusion en domaine δ pur, car le diagramme de phase n'est pas connu à ces températures. Nous ne donnons donc pas les valeurs de Q et D_0 correspondant à la structure cubique centrée $\alpha-\delta$.

La comparaison entre le soufre et le sélénium (*fig.*) montre que le sélénium diffuse plus lentement que le soufre. Les énergies d'activation sont très voisines dans le fer γ mais le rapport D_S/D_{Se} est de l'ordre de 10. Dans le fer α, à 900°C, le rapport D_S/D_{Se} est voisin de 3.

(*) Remise le 2 juin 1980, acceptée après révision le 13 octobre 1980.

[1] Y. ADDA et J. PHILIBERT, *La diffusion dans les solides*, P.U.F., 1966.
[2] M. GHANNAM, *Thèse*, Université Paris-VI, 1975.
[3] M. GHANNAM, M. FOUCAULT-VILLARD et J. LE COZE (à paraître).
[4] J. M. DURANSEAUD, F. GAYTE, G. ODIN et C. GOUX, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 469.
[5] P. BENABEN, A. DERIBLE et C. CLEYRERGUE, Dosage du sélénium dans des échantillons massifs de fer par spectrométrie gamma après irradiation au moyen de neutrons thermiques, Rapport interne E.N.S.M.S.E. 1979.
[6] P. GUIRALDENQ, *Thèse*, Paris, 1964 et *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 376.
[7] G. SEIBEL, *Mém. Sc. Rev. Met.*, 6, 1964, p. 413.

École nationale supérieure des Mines de Saint-Étienne,
158, *cours Fauriel*, 42023 *Saint-Étienne Cedex.*

CHIMIE MÉTALLURGIQUE. — *Analyse des phénomènes mis en jeu au cours des premiers stades du frittage de mélanges pulvérulents fer-manganèse sous atmosphère non réductrice.* Note (*) de **Mohamed Tolba-Sallam, Roger Dessieux** et **Georges Cizeron**, présentée par Jacques Bénard.

Au cours du frittage de mélanges Fe-Mn sous atmosphère protectrice, la présence du manganèse provoque un phénomène expansionnel perturbateur ainsi qu'un abaissement de la température de formation des zones de raccordement entre les granules de fer. Ce comportement a été interprété sur la base d'un transfert d'oxygène se produisant à 350°C entre l'oxyde Fe_3O_4 et le manganèse.

When mixed compacts of iron and manganese are sintered under argon atmosphere, a swelling can be observed while the temperature corresponding to the formation of necks between iron particles is lowered. This phenomenon can be interpreted on the base of a transfer of oxygen developed at 350°C from the magnetite to the manganese particles.

Les courbes dilatométriques anisothermes enregistrées à partir d'agglomérés élaborés par mélanges de poudres de fer et de manganèse, traités sous atmosphère d'argon (*fig.* 1 *a*), mettent en évidence le fait qu'il se produit un phénomène expansionnel vers 350°C. L'objet de cette Note est de montrer que cette anomalie n'est pas liée à une transformation structurale,

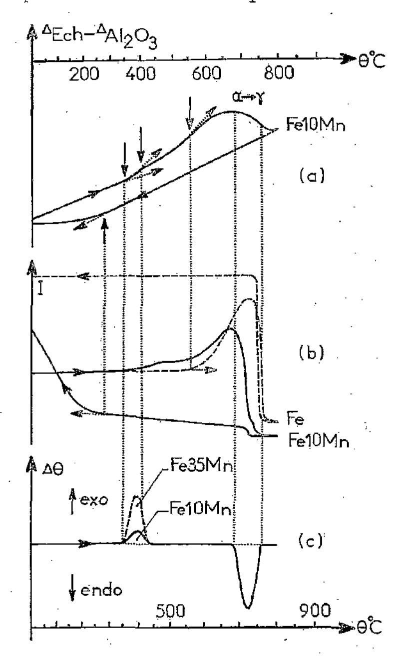


Fig. 1. — Courbes dilatométrique (*a*), thermomagnétométrique (*b*), d'analyse thermique différentielle (*c*) relatives à un mélange Fe-10 Mn.

mais résulte d'un transfert de l'oxygène présent à la surface des granules de fer vers les granules de manganèse voisins. Dans ce cas, l'augmentation de volume associée à la formation d'oxyde de manganèse étant supérieure à la contraction consécutive à la réduction de l'oxyde de fer, le gonflement observé se trouve ainsi justifié. Par ailleurs, comme aucune expansion ne se manifeste lorsque de tels agglomérés sont traités sous atmosphère réductrice

d'hydrogène, on en déduit que la présence de l'oxyde à la surface des granules de fer exerce un rôle déterminant. L'utilisation d'une atmosphère non réductrice, qui est donc une condition nécessaire au développement du phénomène perturbateur, semble donc inadaptée dans le cas du frittage d'agglomérés mixtes Fe-Mn; en fait, dans l'optique où nous nous sommes placés d'étudier ultérieurement le frittage d'agglomérés ternaires Fe-Mn-C, il est impératif d'opérer sous atmosphère neutre pour éviter de décarburer les échantillons.

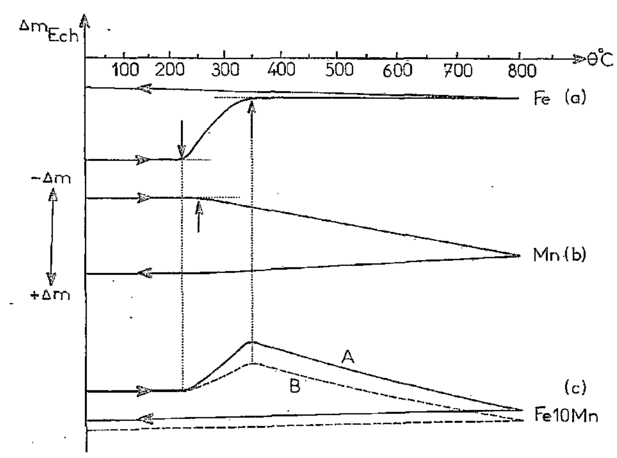


Fig. 2. — Courbes thermogravimétriques relatives à des comprimés de fer (*a*), de Mn (*b*) et de mélanges Fe 10-Mn (*c*).

Les poudres utilisées (Fe-CM d'origine carbonyle de l'Onia contenant 0,1 % d'oxygène et Mn d'origine électrolytique de Baudier Poudmet) avaient des granulométries respectivement centrées sur 4 et 5 µm; elles ont été mélangées à sec et sans liant dans un appareil type Turbula; des agglomérés de 5 × 5 × 20 mm ont ensuite été mis en forme dans une matrice flottante sous une pression de 500 MPa. Les traitements thermiques ont été conduits, suivant les cas, sous atmosphère d'argon ou d'hydrogène « U ». La composition des mélanges principalement considérés était du type Fe + 10 % pds Mn : en effet pour un tel alliage qui, à l'équilibre, est biphasé (α ferromagnétique et γ paramagnétique jusqu'à 680°C), il est possible de suivre par thermomagnétométrie les différentes évolutions mises en jeu; de plus, du fait de la valeur très élevée du coefficient de dilatation thermique du manganèse ($37.10^{-6}\,C^{-1}$) l'expansion observée sur les courbes dilatométriques risquerait de se trouver masquée pour une teneur trop notable en manganèse.

Un cycle thermomagnétométrique effectué sous argon (*fig.* 1 *b*) montre que, dans le cas d'un aggloméré de fer pur, il se produit une augmentation progressive de l'intensité d'aimantation entre 560°C et la température de Curie; ce phénomène, invariablement observé lors du frittage de poudres ferromagnétiques (Fe, Ni, Co), est lié à la formation et à la croissance des ponts de soudure entre les différents granules pendant les premiers stades du frittage. Par contre, dans le cas d'un aggloméré Fe-10 Mn, traité de façon identique, on observe une première augmentation de l'intensité d'aimantation dès 350°C; ce fait ne peut être expliqué par la formation de ponts entre granules de manganèse, car cet élément n'est pas ferromagnétique; on remarque d'ailleurs, sur la figure 1 *a*, que la température du seuil apparent de frittage est de 550°C, donc beaucoup plus élevée. Deux hypothèses peuvent être

alors retenues : soit qu'intervient la formation plus précoce des ponts entre granules de fer du fait de la présence du manganèse, soit que se développe une réaction chimique entre les éléments en présence, qui aurait pour conséquence de faire apparaître un constituant augmentant la susceptibilité magnétique apparente de l'échantillon. L'hypothèse d'un transfert d'oxygène résultant de la réaction :

$$(1) \qquad Fe_3O_4 + 4\,Mn \rightarrow 4\,MnO + 3\,Fe$$

permet de prendre en compte simultanément ces deux effets : d'une part, la transformation de Fe_3O_4 en Fe se traduit par une augmentation de l'intensité d'aimantation; d'autre part, en raison de ce transfert d'oxygène, les contacts entre granules de fer (qui étaient initialement, en fait, des contacts Fe_3O_4-Fe_3O_4) évoluent alors en contacts Fe-Fe. Or, il a déjà été montré [1] que, sous atmosphère d'hydrogène, la formation de zones de raccordement entre granules de fer débutait dès la température de 350°C; température pour laquelle l'oxyde superficiel est déjà presque totalement réduit. A cette température, la formation des ponts entre granules de fer semble donc essentiellement liée à la disparition de l'oxyde localisé à leur surface.

Afin de préciser les domaines d'existence des différents oxydes en fonction de la température, des essais thermogravimétriques ont été réalisés sur des comprimés traités sous hydrogène dynamique. Dans le cas du fer pur (*fig.* 2 *a*), la perte de masse qui se produit entre 200 et 350°C est liée à la réaction :

$$(2) \qquad Fe_3O_4 + 4\,H_2 \rightarrow 3\,Fe + 4\,H_2O.$$

Ceci confirme donc que l'augmentation de l'intensité d'aimantation se développant à 350°C est bien le fait du frittage entre granules de fer. Pour le manganèse pur (*fig.* 2 *b*) on observe un gain croissant de masse à partir de 250°C : la présence résiduelle d'oxygène (5 vpm) et de vapeur d'eau (5 vpm) dans l'hydrogène produit donc une oxydation progressive de cet élément. Pour le mélange Fe-10 Mn (*fig.* 2 *c*, courbe A) on retrouve, à partir de 220°C, la perte de masse correspondant à la réduction de l'oxyde de fer. A partir de 350°C, l'oxyde de fer étant presque totalement réduit, on ne note plus que l'augmentation de masse associée à l'oxydation du manganèse. Un essai complémentaire (*fig.* 2 *c*, courbe B) a été réalisé sur le même mélange Fe-10 Mn traité préalablement à 500°C sous argon; la comparaison avec la courbe A montre que la perte de masse associée à la réduction de Fe_3O_4 entre 200 et 350°C est beaucoup moins importante; ceci confirme qu'au cours du prétraitement sous argon, une partie de l'oxygène contenu dans l'oxyde de fer a migré vers le manganèse pour former MnO, lequel ne peut être réduit par l'hydrogène dans ce domaine de température. En considérant les enthalpies de formation des différents composés [2], un simple calcul thermodynamique indique d'ailleurs qu'à 298 K, on peut associer à la réaction (1), une enthalpie de réaction : $\Delta H = -101{,}1\ \mathrm{kcal.mol^{-1}}$; de même, si l'on se réfère au diagramme thermodynamique de Ellingham [3] on remarque que l'enthalpie libre de formation de l'oxyde MnO est inférieure à toute température à celle de formation de Fe_3O_4; de fait, un essai d'analyse thermique différentielle sous atmosphère d'argon conduit à une courbe comportant un pic qui traduit le développement d'une réaction exothermique entre 350 et 400°C. La figure 1 *c* regroupe en fait deux enregistrements relatifs à des mélanges (Fe+Mn) de teneurs en manganèse respectivement égales à 10 et 35 % Mn. On notera que l'effet thermique associé à la réaction précitée est nettement visible, quelles que soient les proportions respectives des deux éléments en présence; on remarquera, dans le cas du mélange Fe-35 Mn, que l'amplitude du pic exothermique est plus importante; en effet, dans ce cas, le nombre accru de contacts entre granules de fer et de manganèse entraîne un transfert d'oxygène beaucoup plus important.

La disparition de l'oxyde de fer, au cours du frittage de mélanges fer-manganèse sous atmosphère d'argon, peut donc aisément s'expliquer par un transfert d'oxygène s'opérant entre Fe_3O_4 et Mn. Ce phénomène se produit à relativement basse température; il est susceptible d'influer notablement sur les processus diffusionnels qui vont se développer au cours du frittage ultérieur.

Il était impératif de caractériser ce processus pour pouvoir ensuite interpréter le comportement au frittage des mélanges pulvérulents ternaires Fe-Mn-C, qui ne peuvent — sous peine de décarburation incontrôlée — qu'être traités sous une atmosphère neutre similaire.

(*) Remise le 2 juin 1980, acceptée après révision le 6 octobre 1980.

[1] G. Cizeron, *Thèse de Docteur Ingénieur*, 1957, Paris.
[2] O. Kubaschewschi et E. Ll. Evans, *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, 1965.
[3] M. Olette et M. F. Ancey-Moret, *Rev. Met.*, juin 1963.

Laboratoire de Structure des Matériaux métalliques,
Université Paris-Sud, Centre d'Orsay,
Bât. 465, 91405 *Orsay Cedex.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Préparation, identification et structure cristalline de Cu_5Zr.* Note (*) de **Pierre Forey, Jean-Louis Glimois, Jacques-Louis Feron, Gérard Develey** et **Christian Becle,** transmise par Erwin-Félix Bertaut.

Nous avons préparé le nouveau composé Cu_5Zr. Il appartient au groupe d'espace $F\bar{4}3m$, $Z=4$, $a_0=6{,}87$ Å.

We have prepared the new compound Cu_5Zr which belongs to the space group $F\bar{4}3m$, $Z=4$, $a_0=6.87$ Å.

Le composé Cu_5Zr cristallise dans le système cubique, groupe d'espace $F\bar{4}3m$, avec une structure de type $AuBe_5$ ($C15_b$). Le paramètre de la maille est $a=6{,}87$ Å.

Dans le système cuivre-zirconium, les auteurs ne s'accordent pas sur l'existence des composés définis riches en cuivre.

Le composé intermétallique Cu_5Zr a ainsi été identifié par microanalyse dans les couples de diffusion à l'état solide ([1], [2], [3]) et dans les alliages préparés par fusion ([4], [5], [6]). Dans une étude aux rayons X sur le même sujet L. Bsenko [7] et J. P. Gabathuler [8] n'ont pas signalé l'existence de cette phase. Nous confirmons dans cette Note l'existence du composé Cu_5Zr que nous avons pu isoler et décrivons sa structure.

L'alliage a été préparé par fusion des constituants dans un four haute fréquence à lévitation, sous atmosphère d'argon; l'échantillon est trempé dans une lingotière en cuivre à température ambiante. Il est ensuite chauffé sous vide à 1 050°C, la température est rapidement abaissée jusqu'à 1 020°C puis lentement, à 1°C/h, jusqu'à 970°C.

Les mesures du paramètre et des intensités sur un échantillon polycristallin ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre Siemens, la radiation utilisée était celle du cuivre. Le paramètre de la maille cubique est $a=6{,}87$ Å.

TABLEAU I

Paramètres de positions dans Cu_5Zr, groupe d'espace $F\bar{4}3m$, $a=6{,}87$ Å.

Atomes	Positions	(x, y, z)	B(Å²)
Zr.	4 *a*	(0, 0, 0)	0,75
Cu.	4 *c*	(1/4, 1/4, 1/4)	0,95
Cu.	16 *e*	$(x, x, x); (x, \bar{x}, \bar{x}); (\bar{x}, x, \bar{x}); (\bar{x}, \bar{x}, x)$	0,60

$x=0{,}625\pm0{,}005$; on y ajoute les translations (0, 0, 0; 0, 1/2, 1/2; 1/2, 0, 1/2; 1/2, 1/2, 0).

L'interprétation du diffractogramme conduit à une structure identique à celle de $AuBe_5$ ($C15_b$). Le groupe d'espace est $F\bar{4}3m$. L'affinement effectué sur les intensités des raies observées aboutit aux paramètres consignés dans le tableau I. Le facteur de confiance obtenu :

$$R=\frac{\sum|I_{obs}-I_{calc}|}{\sum I_{calc}}$$

est de 8,6 %.

Les intensités observées et calculées à partir des résultats précédents sont données dans le tableau II.

TABLEAU II

Intensités observées et calculées d'un échantillon polycristallin de Cu_5Zr (radiation du cuivre).

h k l	I_{obs}	I_{calc}	*h k l*	I_{obs}	I_{calc}
1 1 1.......	22	27	5 3 3.......	90	89
2 0 0.......	12	14	6 2 2.......	100	104
2 2 0.......	349	350	4 4 4.......	0	5
3 1 1.......	1000	1000	7 1 1.......	0	1
2 2 2.......	344	339	5 5 1.......	0	1
4 0 0.......	18	25	6 4 0.......	5	2
3 3 1.......	3	6	6 4 2.......	63	60
4 2 0.......	5	5	5 5 3 } 7 3 1 }.....	215	224
4 2 2.......	120	102	8 0 0.......	40	60
5 1 1 } 3 3 3 }......	222	261	7 3 3.......	0	2
4 4 0.......	183	212	8 2 0.......	5	2
5 3 1.......	5	5	6 4 4.......	42	2
6 0 0.......	0	0	8 2 2.......	57	42
4 4 2.......	5	2	6 6 0.......	32	21
6 2 0.......	67	40	–	–	–

La structure de cette phase est isotype de celle de Ni_5Zr [9].

Nous poursuivons l'étude de ce composé d'une part afin de déterminer son domaine d'existence, d'autre part pour préciser sa structure par diffraction sur monocristal.

(*) Reçue le 18 juillet 1980, acceptée le 15 septembre 1980.

[1] G. HILLMANN et W. HOFFMAN, *Z. Metalkde*, 56, 1965, p. 279.
[2] L. MENY, M. CHAMPIGNY, L. BELTRANDO et P. SALAUN, *J. Microscopie*, 6, 1967, p. 111.
[3] M. PETRESCU, *Bul. Inst. Politechnic "Georghe Gheorghiu-Dej"*, Bucuresti, seria Chimie-Metalurgie, 29, n° 3, 1977, p. 79.
[4] C. E. LUNDIN, D. J. MCPHERSON et M. HANSEN, *Trans. A.I.M.E.*, 197, 1953, p. 273.
[5] A. J. PERRY et W. HUGI, *J. Inst. Metals*, 100, 1972, p. 378.
[6] J. M. VITEK, *Z. Metallkde*, 67, 1976, p. 559.
[7] L. BSENKO, *J. Less-Common Met.*, 40, 1975, p. 365.
[8] J. P. GABATHULER, P. WHITE et E. PARTHE, *Acta Crystallogr.*, B 31, 1975, p. 608.
[9] E. SMITH et R. W. GUARD, *Trans. A.I.M.E.*, 209, 1957, p. 1189.

Département Mesures Physiques,
Laboratoire de Physiques du Métal, E.N.S.M.,
I.U.T., B.P. n° 420, 44606 *Saint-Nazaire.*

CHIMIE ORGANIQUE : SYNTHÈSES. — *Sur une nouvelle méthode de préparation des β-oxonitriles.* Note (*) de **Céline Rodriguez, Anne-Marie Lamazouère** et **Jean Sotiropoulos,** transmise par Raymond Calas.

Une nouvelle méthode de préparation des β-oxonitriles est proposée par action du thiocyanate de benzyle sur les carbanions des cétones α-méthyléniques en milieu anhydre.

Benzylthiocyanate reacts, in anhydrous media, with carbanions derived from ketones, to produce 3-oxonitriles.

Plusieurs méthodes de préparation des β-oxonitriles sont connues : action des esters sur le cyanure de benzyle en présence d'alcoolate de sodium ([1] à [3]) ou d'amidure de sodium [4], action des chlorures d'acides sur le dérivé sodé du cyanure de benzyle [5], addition d'alcool ou d'amine sur les nitriles acétyléniques et hydrolyse du produit obtenu [6], action du chlorure ou bromure de cyanogène sur les cétones sodées [7] ou sur les énamines dérivées de cétones [8], déshydratation de certaines oximes (isonitrosocamphre) [9]. D'autre part, une méthode originale a été proposée par J. K. Rasmussen et A. Hassner [10] qui ont réalisé l'addition électrophile d'un isocyanate de chlorosulfonyle sur des cétones et enfin, dernièrement, M. Larchevêque et P. Mulot ont fait la synthèse de cyclanones α-cyanées par cyclisation d'amides nitriles en milieu hyperbasique [11].

Pour notre part, nous avons observé que le thiocyanate de benzyle réagit sur les carbanions dérivés de cétones pour conduire à des β-oxonitriles accompagnés de disulfure de dibenzyle.

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2^- + C_6H_5-CH_2-S-C\equiv N \longrightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-C\equiv N + C_6H_5-CH_2-S^-$$

La formation de disulfure est observée, en général, dans la réaction de thiocyanates sur des bases ($M-OH$, $M-OR$, Na_2CO_3, NH_3) [12] et l'on a proposé pour expliquer sa formation, soit une réaction d'oxydation du thiolate :

$$C_6H_5-CH_2-S^- \rightarrow e^- + C_6H_5-CH_2-S^\bullet$$

soit une réaction du thiolate sur le thiocyanate :

$$R-S-C\equiv N + R-CH_2-S^- \rightarrow R-S-S-CH_2-R + CN^-.$$

Une réaction faisant état de la même coupure et conduisant à un nitrile intermédiaire (non isolé) avait été imaginée par R. Adams et coll. [13] pour expliquer la présence de cétones dans les produits de l'action des magnésiens sur les thiocyanates :

$$R-S-C\equiv N + R-MgBr \longrightarrow R-S-MgBr + \underset{\text{non isolé}}{R-C\equiv N} \longrightarrow \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>C=O$$

Cette nouvelle technique de préparation, des β-oxonitriles mise en œuvre à partir des thiocyanates a été utilisée pour la préparation d'une série de β-oxonitriles à partir de

TABLEAU I

	Composé	F(°C) ([a])	$É_{mmHg}$	Litt.	Rdt(%)	Infrarouge ($\nu = cm^{-1}$, solvant : $CHCl_3$) ν_{OH}	$\nu_{C=O}$	$\nu_{C\equiv N}$	$\nu_{C=C}$
1	$CH_3-CO-CH(CN)-C_6H_5$	75	–	–	60	3 400	1 725	*f.* céto 2 270; *f.* énol 2 260	1 640
2	$CH_3-CO-CH(CN)-N(CH_3)-C_6H_5$	86(E)([b])	–	–	41	3 400	1 725	*f.* céto 2 260; *f.* énol 2 210	1 635
3	$(CH_3)_3C-CO-CH_2-CN$	60(E)	–	–	10	–	1 700	2 270	–
4	$C_6H_5-CO-CH_2-CN$	77(E)	–	80-81 [3]	50	–	1 695	2 272	–
5	$C_6H_5-CO-CH(CN)-C_6H_5$	88(M)	–	89-90 [15]	45	3 400	1 685	*f.* céto 2 240; *f.* énol 2 190	1 630
6	$C_{10}H_7-CO-CH_2-CN$ (naphtyl-2)	112(E)	–	–	5	–	1 535	2 240	–
7	cyanocyclopentanone-2	–	77_4	125_{10} (16) [18]	20	3 550	1 740	*f.* céto 2 260; *f.* énol 2 200	1 640
8	cyanocyclohexanone-2	–	100_2	129_7 [17]; $85_{0,5}$ [18]	35	3 460	1 724	*f.* céto 2 262; *f.* énol 2 200	–
9	cyano-3 camphre	129	–	128 [19]	70	–	1 754	2 250	–

([a]) Points de fusion mesurés sur platine chauffante, sous microscope Leitz.
([b]) E : éther, M : méthanol.

cyclohexanone, cyclopentanone, acétophénone, phénylacétophénone, acétonaphtone-2, diméthyl-3, 3 butanone-2, (+)-camphre, N, N-méthyl phényl amino propanone.

Dans tous les cas sauf celui de la cyclohexanone et du camphre, on a utilisé pour former le carbanion, le tertioamylate de sodium en solution dans le benzène à froid. Par contre, la

cyclohexanone et le camphre sont sodés, en milieu éthéré et toluénique respectivement, par l'amidure de sodium à l'ébullition sous atmosphère inerte.

Les produits obtenus se présentent, dans la plupart des cas, sous forme de cristaux; seuls les nitriles dérivés de la cyclohexanone et de la cyclopentanone sont des liquides.

Dans le tableau I on rapporte les points de fusion ou d'ébullition des produits préparés.

L'étude structurale de ces produits par des méthodes physiques ne semble pas avoir été abordée, jusqu'ici, de façon systématique. Nous avons rassemblé dans le tableau I les fréquences infrarouges les plus caractéristiques ainsi que, dans le tableau II, les déplacements chimiques en résonance magnétique nucléaire. L'importance relative du proton OH nous a permis de déterminer, dans certains cas le pourcentage de la forme énolique de ces β-oxonitriles.

TABLEAU II

	Déplacements chimiques/TMS RMN ^{1}H (solvant : $CDCl_3$) (10^{-6})	Forme énolique (%)
1.	2,23 (CH_3), 4,66 (OH), 7,27 (C_6H_5)	70
2.	2,18 (CH_3), 5,83 (OH), 3,0 (NH), 6,8-7,4 (C_6H_5)	80
3.	1,20 $(CH_3)_3$, 3,66 (CH_2)	0
4.	4,07 (CH_2), 7,5-8 (C_6H_5)	0
5.	2,8 (OH), 5,85 (CH) 7,3-8 (C_6H_5)	15
6.	3,57 (CH_2), 7,3-7,7 (C_6H_5)	0
7.	3,3 (OH), 3,13 (CH), 2-2,4 $(CH_2)_3$	47
8.	4,2 (OH), 3,6 (CH) 1,6-2,6 $(CH_2)_4$ (18)	30
9.	2,40 (H_3), 3,28 (H_4), 1,2 $(CH_3)_{10}$ 0,82 $(CH_3)_8$, 0,88 $(CH_3)_9$	0

Cette nouvelle méthode de préparation des β-oxonitriles qui met en jeu une rupture particulière de la molécule de thiocyanate mérite d'être étudiée de façon plus approfondie, d'autant qu'une coupure complètement différente a été signalée par M. Makosza et M. Fedorynski [14] en milieu basique aqueux. L'action d'un thiocyanate sur une molécule comportant un groupement $-CH_2-$ activé à proximité d'une fonction nitrile, en présence d'un catalyseur tel que le chlorure de triéthylbenzylammonium (TEBA), conduit à la formation d'un sulfure.

$$R-S-C\equiv N \quad + \quad {}^{-}C\lessgtr \quad \longrightarrow \quad R-S-C\lessgtr \quad + \quad CN^{-}$$

Nous poursuivons actuellement l'étude des deux facteurs qui peuvent être responsables de cette différence de coupure de la liaison soufre-carbone : nature du solvant et nature du groupement R du thiocyanate, sans méconnaître, toutefois, l'influence que pourrait avoir la structure du carbanion.

(*) Reçue le 22 juillet 1980, acceptée après révision le 29 septembre 1980.

[1] K. FLEISCHAUER, *J. Prakt. Chem.*, 47, 1893, p. 375.
[2] R. WALTHER et P. SCHICKLER, *J. Prakt. Chem.*, 163, 1897, p. 305.
[3] J. B. DORSCH et S.-M. MACELVAIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 2960.

[4] F. Bodroux, *Comptes rendus*, 151, 1910, p. 234 et *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1910, p. 848.
[5] F. Bodroux, *Comptes rendus*, 152, 1911, p. 1594.
[6] Ch. Moureu et I. Lazennec, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1906, p. 526 et p. 579.
[7] A. Haller, *Comptes rendus*, 87, 1878, p. 843.
[8] M. E. Kuehne, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 5400.
[9] A. W. Bischop et coll., *Liebigs Ann.*, 281, 1894, p. 320.
[10] J. K. Rasmussen et A. Rassner, *Synthesis*, 11, 1973, p. 682.
[11] M. Larchevêque et P. Mulot, *Can. J. Chem.*, 57, 1979, p. 17.
[12] N. Kharasch, *Organic Sulfur Compounds*, 1, p. 313, Pergamon Press.
[13] R. Adams, H. B. Bramlet et F. H. Tendick, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1920, p. 2369.
[14] M. Makosza et M. Fedorynski, *Synthesis*, 1974, p. 274.
[15] R. Levine et C. R. Hauser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 760.
[16] S. T. Best et J. F. Thorpe, *J. Chem. Soc.*, 95, 1909, p. 685.
[17] R. E. Meyer, *Helv. Chim. Acta*, 16, 1933, p. 1291.
[18] G. K. Chip et T. R. Lynch, *Can. J. Chem.*, 52, 1974, p. 2249.
[19] L. Randriambola, *Thèse 3e cycle*, Toulouse, 1968, p. 30.

Laboratoire de Chimie organique appliquée,
Université Paul-Sabatier,
118, *route de Narbonne,* 31062 *Toulouse Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE : SYNTHÈSES. — *Synthèse de la manicone à partir d'un dithioester* β-*insaturé*. Note (*) de **Pascal Gosselin, Serge Masson** et **André Thuillier**, présentée par Henri Normant.

Le méthyl-2 pentène-3 dithioate de méthyle après ènethiolisation et méthylation conduit à un dithioacétal de cétène conjugué. Ce dernier, par réaction avec l'éthyllithium, alkylation par l'iodure d'éthyle et hydrolyse permet d'obtenir stéréospécifiquement la diméthyl-4.6 octène-4 one-3 (E) ou manicone.

Methyl 2-*methyl*-3-*pentenedithioate by enethiolization and methylation was converted into a conjugated ketene dithioacetal. The reaction of this latter with ethyllithium followed by an alkylation with ethyliodide and hydrolysis lead stereospecifically to the* 4,6-*dimethyl*-4-*octene*-3-*one* (*E*) (*manicone*).

Les réactions des organomagnésiens avec les dithioesters (additions thiophiles ou carbophiles) et les condensations d'aldéhydes sur l'ènethiolate du dithioacétate d'éthyle ont déjà donné lieu à diverses applications synthétiques ([1] à [6]).

Par ailleurs, les possibilités d'utilisation des dithioesters β-éthyléniques facilement accessibles ([7], [8]) comme précurseurs de dithioacétals de cétènes conjugués ont été mises en évidence par Cazes et Julia [8] qui ont ainsi préparé des synthons isopréniques utilisables en synthèse terpénique. L'addition 1.4 des lithiens sur ces diènes sulfurés conduit à des carbanions sulfurés allyliques ([8], [9]) (acylanions masqués α-insaturés) qui s'alkylent sur le carbone en α des atomes de soufre.

SR, SR, R^1 —(R_2Li)→ Li^+, R^2, SR, SR, R^1 —(R_3X)→ RS, SR, R^2, R^3, (‡), R^1

(‡) Lorsque $R^1 \neq$ H, la réaction conduit stéréosélectivement à une configuration E.

La manicone **4** ou diméthyl-4.6 octène-4 one-3 (E) est la principale phéromone d'alarme de certaines espèces de Fourmis du genre Manica [10] et diverses synthèses de ce composé ont été proposées ([11] à [15]).

Compte tenu de la configuration (E) de cette cétone éthylénique, nous avons envisagé de la synthétiser stéréosélectivement par addition d'un lithien sur un dithioacétal de cétène conjugué provenant d'un dithioester β-éthylénique facilement accessible.

MgCl —(1) PhNCS, 2) MeI)→ SMe, N-Ph —(H_2S, acétonitrile)→ SMe, S, 1

Nous avons préparé le méthyl-2 pentène-3 dithioate de méthyle **1** par réaction du magnésien du chloro-4 pentène-2 [17] ([1]) avec le phénylisothiocyanate suivie d'alkylation et sulfuration selon une méthode que nous avons décrite auparavant [7]. Le dithioester **1** est ensuite ènethiolisé et alkylé en milieu basique [8] pour donner le dithioacétal conjugué **2** (Rdt 70 %).

L'addition 1.4 d'éthyllithium sur **2**, suivie d'une alkylation par l'iodure d'éthyle, conduit au dithioacétal **3** (E) qui, en présence de nitrate d'argent, est hydrolysé en cétone correspondante : la diméthyl-4.6 octène-4 one-3 (E) ou manicone. Le rendement global en cétone isolée est, pour le passage de **2** à **4**, de 43 %.

La formation de quelques produits secondaires a été mise en évidence : les deux plus abondants, isolés par CPV du mélange brut après hydrolyse et identifiés par RMN, infrarouge et spectrométrie de masse, sont la méthyl-4 heptadiène-4.6 one-3 (**7**) et le dithioacétal **5**. Leurs proportions estimées d'après l'aire des pics du chromatogramme sont respectivement 12 et 9 %. La formation des dithioacétals **6** (dont l'hydrolyse donne **7**) et **5** s'explique par l'arrachement par l'éthyllithium d'un proton allylique en C_5 du dithioacétal **2** suivi d'une éthylation du carbanion **C** en α et γ des groupes méthylthio.

Détails expérimentaux. — A une solution agitée de dithioacétal **2** (0,02 mole) dans 40 cm^3 de THF et 14 cm^3 de HMPT refroidie à -78^0 sous atmosphère d'azote, on ajoute en 20 mn, 0,03 mole d'éthyllithium (en solution 1,3 N dans l'éther). L'agitation est maintenue pendant 3 h à $-78°$ et on laisse remonter lentement la température ($\sim$2 h) jusqu'à $-30°$. On refroidit à nouveau à $-78°$ pour ajouter l'iodure d'éthyle (0,04 mole) et on laisse revenir à température ordinaire. Le mélange est hydrolysé et dilué par une solution saturée de chlorure d'ammonium et extrait au pentane. Le produit brut de la réaction (formé principalement de **3**) est traité dans le méthanol par une solution aqueuse de nitrate d'argent en présence de carbonate de cadmium selon une méthode décrite [18]. La manicone est isolée par distillation [É 72-76° (13 à 15 mm)]. Les échantillons analytiques de manicone (**4**) et des produits **5** et **7** ont été isolés par CPV sur colonne de 4 m garnie de « silicone DC 550 » sur « chromosorb G 60/80 ». Les spectres RMN^{1}H et IR de **4** sont en accord avec ceux rapportés dans la littérature ([12], [13]); RMN^{13}C ($CDCl_3$, δ) : 8,9 (C_1); 11,6-11,9 (C_8, $C-C_6$); 19,8 ($C-C_4$); 29,9-30,4 (C_2, C_7); 35,3 (C_6); 135,8 (C_4); 147,7 (C_5); 202,8 (C_3).

RMN^{1}H (CCl_4, δ) pour les composés **1**, **2**, **3**, **5** et **7** : **1** : 1,31 (d, 3 H, J=6,5 Hz); 1,62 (m, 3 H); 2,47 (s, 3 H); 3,51 à 3,95 (m, 1 H); 5,50 (m, 2 H); **2** : 1,82 (d de d, 3 H, J_1=7 Hz, J_2±1 Hz); 2,07 (s, 3 H); 2,24 (s, 3 H); 2,30 (s, 3 H); ±5,78 (d de q, J=16 Hz, J_1=7 Hz); ±7,07 (d de q, J=16 Hz, J_2±1 Hz) : **3** : 0,68 à 1,40 (m, 13 H); 1,70 (s élargi, 3 H); 1,84 (s, 6 H); 2,1 (m, 1 H); 5,25 (d élargi, 1 H); **5** : 0,83 (t, 3 H, J±6,5 Hz); 1,42 (m, 2 H); 1,84 (s, 3 H); 2,18 (s, 3 H); 2,21 (s, 3 H); 3,97 (q élargi, 1 H, J±6,5 Hz); 4,79 à 5,16 (m, 2 H); 5,43 à 6,03 (m, 1 H); **7** : 1,07 (t, 3 H, J=7 Hz); 1,85 (s, 3 H); 2,62 (q, 2 H, J=7 Hz); 5,27 à 5,81 (m, 2 H); 6,35 à 7,08 (m, 2 H).

(1) Ce magnésien allylique a été obtenu avec un rendement de 90%.

(*) Remise le 15 septembre 1980.

[1] S. Masson, M. Saquet et A. Thuillier, *Tetrahedron*, 33, 1977, p. 2949.

[2] P. Gosselin, S. Masson et A. Thuillier, *Tetrahedron Letters*, 1978, p. 2717.

[3] P. Gosselin, S. Masson et A. Thuillier, *J. Org. Chem.*, 44, 1979, p. 2807.

[4] A. I. Meyers, T. A. Tait et D. L. Comins, *Tetrahedron Letters*, 1978, p. 4657.

[5] A. I. Meyers, D. M. Roland, D. L. Comins, R. Henning, M. P. Flemming et K. Shimizu, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101, 1979, p. 4732.

[6] A. I. Meyers, D. L. Comins, D. M. Roland, R. Henning et K. Shimizu, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101, 1979, p. 7104.

[7] P. Gosselin, S. Masson et A. Thuillier, *Tetrahedron Letters*, 1978, p. 2715.

[8] B. Cazes et S. Julia, *Tetrahedron Letters*, 1978, p. 4065.

[9] B. T. Gröbel et D. Seebach, *Synthesis*, 1977, p. 357.

[10] H. M. Fales, M. S. Blum, R. M. Crewe et J. M. Brand, *J. Insect Physiol.*, 18, 1972, p. 1077.

[11] J. A. Katzenellenbogen et T. Utawanit, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 1974, p. 6153.

[12] P. J. Kogienski, J. M. Ansell et R. W. Ostrow, *J. Org. Chem.*, 41, 1976, p. 3625.

[13] O. P. Vig, S. D. Sharma, S. D. Kumar et Y. K. Handa, *Indian J. Chem.*, 16 B, 1978, p. 740.

[14] T. Naka, T. Mimura et T. Kurokawa, *Tetrahedron Letters*, 1978, p. 2895.

[15] T. Mimura, Y. Kimura et T. Nakai, *Chem Letters*, 1979, p. 1361.

[16] K. Banno et T. Mukaiyama, *Chem. Letters*, 1976, p. 279.

[17] H. Lemkuhl, D. Reinehr, D. Henneberg, G. Schomberg et G. Schroth, *Annalen*, 1975, p. 136.

[18] C. A. Reece, J. O. Rodin, R. G. Brownlee, W. G. Dunsan et R. M. Silverstein, *Tetrahedron*, 24, 1968, p. 4249.

Laboratoire des Composés thioorganiques,
E.R.A. 391, *Université*, 14032 *Caen.*

CHIMIE ORGANIQUE BIOLOGIQUE. — *Alcaloïdes de l'*Hernandia cordigera *: isolement de la (+) hernagine et synthèse de la (±) N-méthyl hernagine.* Note (*) de **Jean Bruneton**, transmise par Pierre Potier.

Huit alcaloïdes isoquinoléïques sont isolés de *H. cordigera*. La structure de la (+) hernagine est confirmée par synthèse de la (±) N-méthyl hernagine *via* l'alkylation d'un composé de Reissert et une cyclisation de Pschorr.

Eight isoquinoline alkaloids are isolated from stem barks of H. cordigera. *The structure of (+) hernagine is confirmed by the total synthesis of (±) N-methyl hernagine* via *alkylation of a Reissert compound and Pschorr cyclisation.*

Hernandia cordigera Vieill. est une Hernandiacée de Nouvelle-Calédonie dont nous avons étudié la composition alcaloïdique, tant des écorces de tiges que des feuilles [1]. Les écorces de tiges renferment 0,66 % de bases phénoliques et 0,11 % de bases non phénoliques. Par des méthodes classiques huit alcaloïdes ont été séparés : une benzyltétrahydroisoquinoléine, la (+) réticuline **1** et sept aporphines : (+) isocorydine **2**, (+) nor-isocorydine **3**, (+) nandigérine ou hernangérine **4**, (+) laurotétanine **6**, (+) nornanténine **7**, (+) ovigérine **8** et (+) hernagine **5**. Ce dernier alcaloïde a été isolé très récemment [2] de *H. nymphaefolia* à l'état amorphe et mélangé à la nandigérine **4**, ce qui nous a incité à publier nos résultats partiels sur la composition de *H. cordigera*. Nous apportons ici la confirmation de la structure proposée par l'isolement de la (+) hernagine pure et par synthèse de la (±) N-méthyl hernagine **16** (triméthoxy-1.2, 11 hydroxy-10 aporphine).

La (+) hernagine est séparée de la (+) nandigérine par chromatographie sous légère pression sur colonne de gel de silice pour CCM. La base cristallise de l'acétone F 222°, $[\alpha]_D = +252°$ ($CHCl_3$, $c = 1,3$) [spectre ultraviolet, (EtOH), λ_{nm} (log ε)] : 223 (4,55), 272 (4,15) et 304 (3,71). SM : $M^{+\cdot}$ à m/e 327 (14 %); pic à m/e 296 (17 %).

1

2 $R_1R_2R_4R_5 = CH_3$, $R_3 = H$.

3 $R_1R_2R_4 = CH_3$, $R_3R_5 = H$.

4 $R_1R_2 = -CH_2-$, $R_3 = CH_3$, $R_4R_5 = H$.

5 $R_1R_2R_3 = CH_3$, $R_4R_5 = H$.

16 $R_1R_2R_3R_5 = CH_3$, $R_4 = H$.

8 $R_1R_2 = R_3R_4 = -CH_2-$, $R_5 = H$.

6

Pour la synthèse de la (±) N-méthyl hernagine, nous avons porté notre choix sur l'alkylation du composé de Reissert **12** [3] par le chlorométhyl-1 nitro-2 méthoxy-3 benzyloxy-4 benzène **10**, obtenu par la voie classique à partir de la vanilline ([4], [5]).

Dans un deuxième temps, la cyclisation de Pschorr [6] a été mise en œuvre sur le dérivé aminé **15**.

Le composé de Reissert est obtenu par deshydrogénation sur charbon palladié dans la décaline de la diméthoxy-6.7 tétrahydroisoquinoléine **11**, cette dernière étant classiquement préparée à partir de la diméthoxyphényléthylamine [7]. L'alkylation elle-même est réalisée dans le diméthyl formamide en présence d'hydrure de sodium, dans les conditions déjà décrites ([8], [11]); le rendement est de 55 %. Lorsque la décyanation et la débenzoylation de **13** sont conduites à température ordinaire en présence d'hydroxyde de benzyltriméthylammonium [9], le rendement est voisin de 55 %; il suffit alors de former l'iodométhylate (CH_3I/DMF) et de réduire ce dernier (KBH_4) pour obtenir le dérivé nitré de la N-méthyl tétrahydroisoquinoléine **14**.

Après avoir tenté la réduction du groupe nitro par le zinc en milieu acide et compte tenu d'un très faible rendement, nous avons préféré l'utilisation de l'hydrazine en présence de charbon palladié [10] (R = 65 %). D'une façon un peu surprenante, nous avons constaté la débenzylation simultanée de **14** mais cela n'a pas gêné la suite, c'est-à-dire la cyclisation de Pschorr : diazotation (HNO_2/H_2SO_4) et cyclisation (Cu, $CuCl_2$) selon la méthode décrite pour la synthèse de l'anonaïne [10]. Au cours de cette étape, plusieurs produits se forment et la (±) N-méthyl hernagine **16** est isolée par chromatographie (R = 10 %). Le produit, amorphe, est identique (CCM, RMN) au produit de méthylation ($HCHO/NaBH_4$) de la (+) hernagine naturelle.

Les constantes des produits déjà décrits ne sont pas reprises ici; les spectres de RMN sont enregistrés dans le deutériochloroforme avec le TMS comme témoin interne; les points de fusion sont mesurés en tube capillaire et ne sont pas corrigés.

Chlorométhyl-1 nitro-2 méthoxy-3 benzyloxy-4 benzène **10** : F (CH_3OH) 64°. RMN : 4,0 (3 H, s, OCH_3); 4,4 et 5,2 (2×2 H, 2 s, 2 CH_2); 7-7,4 (7 H, m, 7 Ar−H).

[Nitro-2 méthoxy-3 benzyloxy-4 benzyl]-1 cyano-1 benzoyl-2 diméthoxy-6.7 dihydro-1.2 isoquinoléine **13** : F (éthanol) 169°. RMN : 3,7, 3,86 et 3,96 (9 H, 3 s, 3 × OCH_3); 5,21 (2 H, s, $C_6H_5-CH_2-O$); 5,58 et 6,4 (2 H, **AB**, J = 9 Hz, H_3 et H_4); 6,6 et 6,76 (2 H, 2 s, 2 ArH); 7,2-7,6 (7 H, m, 7 Ar−H).

[Nitro-2 méthoxy-3 benzyloxy-4 benzyl]-1 diméthoxy-6.7 isoquinoléine, F (CH_3OH) 161°. RMN : 4,0 (9 H, s, 3×OCH_3); 4,46 et 5,1 (4 H, 2 s, 2×CH_2); 6,5-8,2 (11 H, m, 11 Ar−H).

[Nitro-2 méthoxy-3 benzyloxy-4 benzyl]-1 diméthoxy-6.7 N-méthyl tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine **14**. F (CH_3OH) 147°. RMN : 2,46 (3 H, s, N−CH_3); 3,7, 3,86 et 4 (9 H, 3 s, 3×OCH_3); 5,2 (2 H, s, CH_2); 6,3 et 6,6 (2 H, 2 s, 2 Ar−H 5 et 8); 7,5 (5 H, s, 5 Ar−H).

[Amino-2 méthoxy-3 hydroxy-4 benzyl]-1 diméthoxy-6.7 N-méthyl tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine **15**. RMN : 2,53 (3 H, s, N−CH_3); 3,7, 3,8 et 3,9 (3 × 3 H, 3 s, 3 × OCH_3); 6,3 et 6,6 (4 H, **AB** et 2 s, 4 Ar−H).

(±) N-méthyl hernagine, amorphe. RMN : 3,5, 3,51 et 3,85 (3 × 3 H, 3 s, 3 × OCH_3); 2,55 (3 H, s, N−CH_3); 6,65 et 6,85 (3 H, 2 s, 3 Ar−H).

(*) Remise le 6 octobre 1980.

[1] M. Lavault, M.-M. Debray et J. Bruneton, résultats non publiés.
[2] K. Yakushijin, S. Sugiyama, Y. Mori, H. Murata et H. Furukawa, *Phytochemistry*, 19, 1980, p. 161.
[3] F. D. Popp, *Heterocycles*, 1, 1973, p. 165.
[4] R. Pschorr et C. Sumuleanu, *Ber.*, 32, 1899, p. 3405.
[5] D. H. Hey et J. C. Lobo, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 2246.
[6] J. Apsimon, *The Total Synthesis of Natural products*, Wiley, New York, 3, 1977.
[7] J. S. Buck, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 1769.
[8] B. C. Uff et J. R. Kershaw, *J. Chem. Soc.*, 1969, p. 666.
[9] M. P. Cava et M. V. Lakshmikantham, *J. Org. Chem.*, 35, 1970, p. 1867.
[10] M. P. Cava et D. R. Dalton, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 1281.
[11] J. L. Neumeyer, K. H. Oh, K. K. Weinhardt et B. R. Neustadt, *J. Org. Chem.*, 34, 1969, p. 3786.

Centre d'Étude des Plantes médicinales,
U.E.R. des Sciences médicales et pharmaceutiques,
16, boulevard Daviers, 49000 Angers.

CHIMIE ORGANIQUE BIOLOGIQUE. — *Alcaloïdes du* Mostuea brunonis *Didr. var.* brunonis. Note (*) de **Maurice Onanga** et **Françoise Khuong-Huu**, transmise par Pierre Potier.

La sempervirine a été isolée des racines de *M. brunonis*; la gelsémicine, l'hydroxy-14 gelsémicine et deux alcaloïdes nouveaux, la déhydro-20 (N-4) gelsémicine et la mostuéine, ont été isolés des feuilles et des tiges de cette même espèce.

Sempervirine was isolated from the roots of M. brunonis; *gelsemicine, 14-hydroxy-gelsemicine and two new alkaloids, 20(N-4)-dehydrogelsemicine and mostueine, were isolated from the leaves and the stems of this species.*

Le genre *Mostuea* (Loganiacées) comprend une vingtaine d'espèces africaines [1]. Il a été fait mention de l'usage, au Gabon, de deux d'entre elles, *M. stimulans* A. Chev. et *M. gabonica* Baill., pour leurs propriétés éveillantes et aphrodisiaques [2]. Un alcaloïde indolique, la sempervirine **1**, avait été isolé précédemment de *M. stimulans* A. Chev. [3] et de *M. brunonis* var. *brunonis* (M. buchholzii Engl.) [4].

Nous avons étudié un échantillon de *M. brunonis* Didr. var. *brunonis forma augustifolia* récolté dans le district de Vindza, République populaire du Congo. Des racines de cet échantillon, la sempervirine **1** a été isolée. Des tiges, la gelsémicine **2** [5], l'hydroxy-14 gelsémicine **3** [6] et deux alcaloïdes nouveaux, la déhydro-20(N-4) gelsémicine **4** et la mostuéine **5** ont été retirés. Les alcaloïdes **2**, **4** et **5** ont également été extraits des feuilles de cet échantillon.

1

2

3

4

5

6

La structure de la déhydro-20(N-4) gelsémicine 4, $C_{20}H_{24}N_2O_4$, a été déduite de ses propriétés spectroscopiques qui en font un dérivé de la gelsémicine [4]. [Ultraviolet : λ_{max} (éthanol) 261, 280 et 295 nm, ε 4 920, 3 770 et 2 910. Infrarouge : 1 725 cm^{-1} (lactame) et 1 635 cm^{-1} (aromatiques). RMN ^1H ($CDCl_3$) : δ (parties par million) 1,28 (3 H, t, J = 6 Hz, CH_3-18), 3,78 (3 H, s, OCH_3), 3,91 (3 H, s, $-NOCH_3$). SM : $M^{+\bullet}$ 356, M-30, M-31, *m/e* 295, *m/e* 150 (M-206 [7]).] La localisation de la double liaison est confirmée par l'absence de bande NH dans le spectre infrarouge de 4 et par la présence dans son spectre de RMN ^{13}C d'un signal à $184,3.10^{-6}$ (C=N) absent du spectre de la gelsémicine.

La mostuéine 5, $C_{20}H_{21}N_3$, $(\alpha)_D + 196°$, forme un picrate cristallisé, $C_{26}H_{24}N_6O_7$, H_2O, F 238-240°. Son spectre ultraviolet est caractérisé par des bandes d'absorption à 229 nm (ε 29 270), 268 nm (ε 6 275), 281 nm (ε 6 610), 286,5 nm (ε 7 083) et 293 nm (ε 6 472) (chromophores indole et noyau aromatique) et son spectre infrarouge présente à 1 590 cm^{-1} une bande caractéristique de la présence de noyaux aromatiques. Son spectre de masse est caractérisé par un pic moléculaire à *m/e* 303 et des fragments M-15, M-43 ($M-CH_3N=CH_2$), M-43-15, M-119 ($M-C_8H_9N$) et M-119-1. Son spectre de RMN ^1H (250 MHz) est en accord avec la formule 5 proposée : δ (parties par million) 1,66 (3 H, d, J = 7 Hz, CH_3-18 [8]), 2,53 (3 H, s, $N-CH_3$), 3,15 (1 H, dd, $J_{14a-14e}$ = 13 Hz, J'_{14e-3} = 0,5 Hz, H-14 *e*), 3,36 (1 H, t, $J_{14a-14e}$ = J'_{14a-3} = 13 Hz, H-14 *a*), 3,83 (1 H, dd, J_{14a-3} = 13 Hz, J'_{14e-3} = 0,5 Hz, H-3), 5,80 (1 H, q, J = 7 Hz, H-19), 7,15 (1 H, t, J = 6 Hz, H-11), 7,26 (1 H, d, J = 5 Hz, H-16), 7,28 (1 H, d, J = 6 Hz, H-10), 7,46 (1 H, d, J = 6 Hz, H-9), 7,52 (1 H, d, J = 6 Hz, H-12), 8,53 (1 H, d, J = 5 Hz, H-16), 8,61 (1 H, s, H-21). Le spectre de RMN ^{13}C est également en accord avec cette structure : présence de sept carbones sp^3 à δ (parties par million) 18,9 (C-6), 22,7 (C-18), 36,8 (C-14), 37,5 ($N-CH_3$), 53,4 (C-5), 55,5 (C-3), 61,1 (C-19) et de treize carbones sp^2 dont cinq caractéristiques d'un noyau pyridinique disubstitué en 3 et 4 à δ (parties par million) 125,9 (C-16), 133,7 (C-20), 148,4, 149,2 et 150,0 (C-15, C-17 et C-21) et huit caractéristiques d'un noyau indolique à δ (parties par million) 108,6 (C-7), 110,0 (C-12), 118,8 (C-9), 120,2 (C-11), 122,4 (C-10), 127,2 (C-8), 135,9 (C-2) et 136,9 (C-13). Cependant, ces données ne peuvent exclure la structure isomère 6, laquelle est biogénétiquement moins plausible. Aussi la synthèse de ces deux structures 5 et 6 est-elle en cours pour établir avec certitude celle de la mostueine.

(*) Remise le 6 octobre 1980.

[1] A. CHEVALIER, *Rev. Bot. appl.*, 27, 1947, p. 104.
[2] A. CHEVALIER, *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 768.

[3] R. PARIS et H. MOYSE-MIGNON, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 86.
[4] E. GELLERT et H. SCHWARTZ, *Helv. chim. Acta*, 34, 1951, p. 779.
[5] H. SCHWARTZ et L. MARION, *Canad. J. Chem.*, 31, 1953, p. 958.
[6] M. WICHTL, A. NIKIFOROV, G. SCHULZ, S. SPONER et K. JENTZSCH, *Monash. für Chemie*, 104, 1973, p. 99.
[7] M. WICHTL, A. NIKIFOROV, S. SPONER et K. JENTZSCH, *Monash. für Chemie*, 104, 1973, p. 87.
[8] La nomenclature utilisée est celle préconisée par J. LE MEN et W. I. TAYLOR, *Experientia*, 21, 1965, p. 509.

C.N.R.S., Institut de Chimie des Substances naturelles,
91190 *Gif-sur-Yvette.*

CHIMIE PHYSIQUE, ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE. — *Associations phénol-pyridines : relations entre $\Delta\nu_{OH}$ et l'énergie de l'orbitale moléculaire σ la plus haute occupée.* Note (*) de **Jean-Paul Seguin, Gérard Goethals, Raoul Uzan** et **Jean-Pierre Doucet**, présentée par Paul Laffitte.

Pour des associations par liaison hydrogène entre le phénol et des pyridines substituées, $\Delta\nu_{OH}$ est relié linéairement à l'énergie de la plus haute orbitale moléculaire σ des dérivés pyridiniques.

For H bonding associations between phenol and substituted pyridines, $\Delta\nu_{OH}$ is linearly related to the energy of the highest σ-M.O. of pyridinic compounds.

Pour des associations entre le phénol et des composés benzéniques diversement substitués, nous avons établi une relation entre les forces d'association et les charges π des différents donneurs d'électron [1]. Par contre, pour des associations entre le phénol et des éthers aromatiques, les valeurs de $\Delta\nu_{OH}$ [2] peuvent seulement être reliées à l'énergie de l'orbitale moléculaire σ la plus haute occupée. Dans ce travail, nous étudions les systèmes phénol-pyridines substituées, pour rechercher le modèle qui caractérise le mieux les variations des forces d'association en fonction des modifications structurales des bases pyridiniques.

En dehors de la détermination de certains paramètres thermodynamiques caractérisant ces complexes d'association, des études généralement ponctuelles sur la géométrie [3] montrent que la base intervient par son doublet libre dans la formation de la liaison hydrogène, à l'exception de celles de Perkampus et coll. [4] et Bassyouni et coll. [5] qui établissent une corrélation entre la densité de charge π localisée sur l'atome d'azote (calculée par la méthode HMO-ω) et le $\Delta\nu_{OH}$ ou l'intensité de la bande associée.

Nous avons mesuré la valeur de $\Delta\nu_{OH}$ pour 14 complexes phénol-pyridines diversement substituées. Les spectres infrarouges sont effectués avec des solutions 0,15 M en pyridine et 0,01 M en phénol dans du CCl_4 anhydre, à l'aide d'un spectromètre « Perkin-Elmer 281 » utilisé en double faisceau et muni de cellules en quartz « infrasil » de 1 cm de trajet optique.

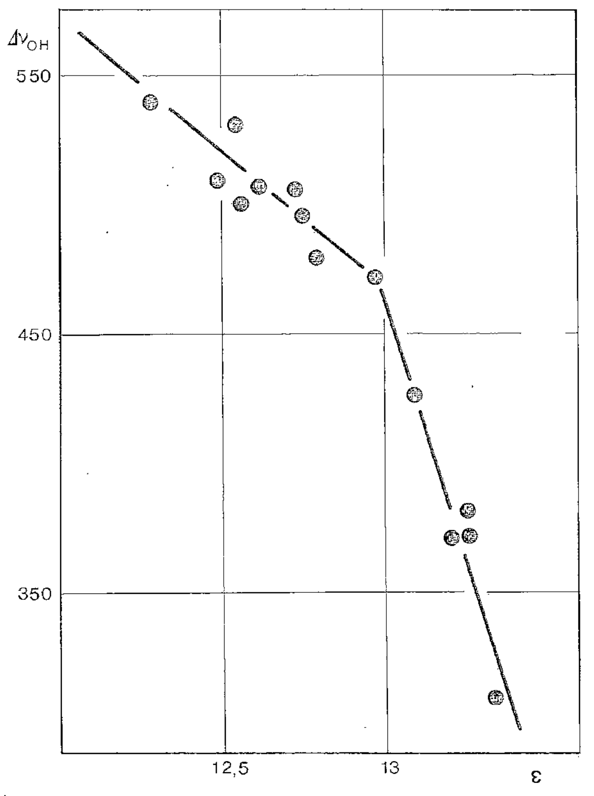
TABLEAU

Évolution du $\Delta\nu_{OH}$ et des paramètres semi-empiriques obtenus par la méthode CNDO/2 pour des pyridines substituées

Substituant	$\Delta\nu_{OH}$	q_N^π	q_N^x	Énergie σ	Énergie π
H	472	1,0579	1,5229	−12,98	−13,87
Me-2	506	1,0863	1,5176	−12,73	−13,00
Me-3	478	1,0447	1,5271	−12,79	−12,97
Me-4	495	1,0768	1,5198	−12,75	−13,42
DiMe-2.4	510	1,1042	1,5143	−12,49	−12,85
DiMe-3.5	508	1,0303	1,5305	−12,61	−12,58
DiMe-2.6	530	1,1136	1,5107	−12,54	−12,53
DiMe-3.4	500	1,0636	1,5239	−12,56	−12,73
TriMe-2.4.6	540	1,1325	1,5095	−12,28	−12,56
CN-3	370	1,0521	1,5230	−13,21	−13,27
CN-4	382	1,0527	1,5225	−13,26	−13,68
Cl-3	425	1,0610	1,5160	−13,09	−12,84
F-2	308	1,1115	1,5225	−13,34	−13,49
DiCl-3.5	372	1,0624	1,5108	−13,26	−12,89

$\Delta\nu_{OH}$ exprimé en cm^{-1}; en accord avec les résultats de la littérature [8] pour les composés communs.
Énergie exprimée en électrons-volts.

Les valeurs de $\Delta\nu_{OH}$ sont déterminées avec une précision de 5 cm^{-1} pour un domaine de variation de l'ordre de 230 cm^{-1} (tableau). Les populations électroniques localisées sur l'atome d'azote, le long de l'axe z perpendiculaire au plan de la molécule (q_N^π) et le long de l'axe C_2 (q_N^x) ainsi que les énergies des deux premières orbitales les plus hautes occupées sont rassemblées dans le tableau. Ces résultats sont obtenus par la méthode CNDO/2 en utilisant les paramètres standard de Pople et Gordon [6] et une géométrie fixe pour le noyau pyridinique, celle de Bak et coll. [7].



Associations phénol-pyridines :
corrélation entre $\Delta\nu_{OH}$ et l'énergie de l'orbitale frontière

L'introduction d'un méthyle en 3 accroît la stabilité du complexe phénol-pyridine alors qu'elle réduit la valeur du q_N^π (tableau). Plus généralement, on peut constater que ni q_N^π ni q_N^x ne varient linéairement avec $\Delta\nu_{OH}$, ce qui permet d'exclure pour ce complexe un modèle simple du type électrostatique.

Pour la pyridine, le calcul CNDO/2 montre que l'orbitale la plus haute occupée est du type a_1 avec une contribution d'environ 30 % des orbitales atomiques de l'azote et selon Ramsey et coll. [9] et Heilbronner et coll. [10] elle caractérise la « paire libre » de l'azote. Par contre la deuxième orbitale, localisée essentiellement sur les atomes de carbone 2, 3, 5 et 6 est du type π et son énergie varie aléatoirement avec la nature des substituants portés par le noyau.

Le calcul montre bien que pour les substituants électrodonneurs qui favorisent l'association, le niveau d'énergie de l'orbitale frontière s'élève pour faciliter le transfert partiel d'électron vers l'orbitale vacante de l'accepteur. La représentation graphique de la variation du $\Delta\nu_{OH}$ en fonction de l'énergie de l'orbitale σ la plus haute occupée ε, met en évidence une tendance à la corrélation (*fig.*) et pour 14 complexes pyridines-phénol, le calcul conduit à l'équation suivante :

$$\Delta\nu_{OH} = 200\,\Delta\varepsilon + 430,$$

avec $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{(\text{pyridine substituée})} - \varepsilon_{(\text{pyridine})}$ et un écart moyen de 19 cm^{-1}.

Une analyse plus fine de la répartition des points permet d'observer une sensibilité plus grande du $\Delta\nu_{OH}$ aux variations d'énergie de l'orbitale frontière lorsque les substituants sont électroattracteurs. Par conséquent, on peut établir deux corrélations distinctes :

— pour la pyridine et 8 dérivés méthylés :

$$\Delta\nu_{OH} = 97\,\Delta\varepsilon + 470 \quad (\text{écart moyen : } 7\ \text{cm}^{-1});$$

— pour la pyridine et les dérivés à substituants attracteurs :

$$\Delta\nu_{OH} = 406\,\Delta\varepsilon + 473 \quad (\text{écart moyen : } 11\ \text{cm}^{-1}).$$

Cette différence de sensibilité peut-être attribuée soit à l'étendue importante du domaine de variation du $\Delta\nu_{OH}$ qui fait que le modèle retenu, énergie calculée dans l'état fondamental des pyridines, ne montre de variations linéaires que pour une variation limitée du $\Delta\nu_{OH}$, soit à une estimation différente de la méthode CNDO des effets des substituants donneurs et attracteurs. Comme il existe une bonne relation entre le $\Delta\nu_{OH}$ de ces complexes et le potentiel d'ionisation relatif au transfert d'électron à partir de l'orbitale frontière, et dont l'équation est :

$$\Delta\nu_{OH} = -177\,\Delta\text{PI} + 477,$$

avec $\Delta\text{PI} = \text{PI}_{(\text{pyridine substituée})} - \text{PI}_{(\text{pyridine})}$ [9] nombre de points, 11; écart moyen, 12 cm^{-1}; il semble que des deux hypothèses émises, ce soit la dernière qui puisse être retenue, en accord avec Bloor et coll. [11]. Des études complémentaires actuellement en cours devraient nous permettre de confirmer le modèle du type transfert de charge proposé.

(*) Remise le 6 octobre 1980, acceptée le 13 octobre 1980.

[1] J. P. SEGUIN, P. BAUER, R. UZAN et J. P. DOUCET, *Adv. Mol. Rel. Inter. Process.*, 11, 1977, p. 143; 12, 1978, p. 187.

[2] $\Delta\nu_{OH} = \nu_{OH\ \text{libre}} - \nu_{OH\ \text{associé}}$ pour la vibration OH de valence du phénol, J. P. SEGUIN, P. BAUER, R. UZAN et J. P. DOUCET, *Comptes rendus*, 287, série C, 1978, p. 293.

[3] S. G. W. GINN, *J. Mol. Struct.*, 49, 1978, p. 137; M. REMKO, *Adv. Mol. Rel. Inter. Process.*, 14, 1979, p. 37; D. L. CUMMINGS et J. L. WOOD, *J. Mol. Struct.*, 20, 1974, p. 1; P. L. HUYSKENS, *Bull. Soc. chim. belges*, 83, 1974, p. 239; L. HELM et A. KRATOCHWILL, *Z. Physik. Chem. Neue Folge*, 109, 1978, p. 145.

[4] H. H. PERKAMPUS et F. M. A. KERIM, *Spectrochim. Acta*, 24 A, 1968, p. 2071.

[5] A. H. BASSYOUNI, F. M. A. KERIM et A. A. SHABAKA, *Chemica Scripta*, 10, 1976, p. 29.

[6] J. A. POPLE et M. GORDON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 4253.

[7] B. BAK, L. HANSEN-NYGAARD et J. RASTRUP-ANDERSEN, *J. Mol. Spectroscopy*, 2, 1958, p. 361.

[8] Th. ZEEGERS-HUYSKENS, *Ann. Soc. sci. Bruxelles*, 90, 1976, p. 263; T. GRAMSTAD, *Acta Chem. Scand.*, 16, 1962, p. 807; C. N. R. RAO, P. C. DWIVEDI, H. RATAJCZAK et W. J. ORVILLE-THOMAS, *J. Chem. Soc. Faraday Transactions II*, 7, 1975, p. 955.

[9] B. G. Ramsey et F. A. Walker, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 1974, p. 3314.
[10] E. Heilbronner, V. Hornung, F. Pinkerton et S. F. Thomas, *Helv. Chim. Acta*, 55, 1972, p. 289.
[11] J. E. Bloor et D. L. Breen, *J. Phys. Chem.*, 72, 1968, p. 716.

Laboratoire de Chimie organique physique, U.E.R. Sciences exactes et naturelles,
33, rue Saint-Leu, 80039 Amiens Cedex;
Institut de Topologie et de Dynamique des Systèmes de l'Université de Paris-VII,
associé au C.N.R.S.,
1, rue Guy-de-la-Brosse, 75005 Paris.

CHIMIE PHYSIQUE ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE. — *Étude par RMN du dichloro-1.1 sila-1 cyclopentène-3 : influence du silicium sur les déplacements chimiques et les constantes de couplage.* Note (*) de **Bernard Lemarié** et **Marie-Claire Lasne**, présentée par Paul Laffitte.

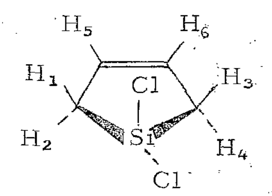
Le spectre RMN du proton du dichloro-1.1 sila-1 cyclopentène-3 a été analysé. La comparaison des résultats avec ceux précédemment décrits pour les dérivés du cyclopentène montre que l'atome de silicium n'influence pas les électrons π de la double liaison.

The ^{1}H NMR spectrum of 1,1-dichloro 1-sila 3-cyclopentene has been analysed and the absolute values of J (^{29}Si-H) coupling constants deduced. The ^{13}C chemical shifts and the ^{1}J (^{29}Si-^{13}C) coupling constant are also given. The comparison of our results with those previously reported for the derivatives of cyclopentene shows no influence of the silicon atom on the π electrons of the double bond.

Les études récentes par RMN de sila-1 cyclopentènes-2 et 3 ([1], [2]) ont montré, en accord avec la spectroscopie de photoélectron ([3], [4]), qu'il n'existe pas d'interaction p_π-d_π entre le silicium et les carbones de la double liaison lorsque celle-ci est en β de l'hétéroatome. Ces résultats nous amènent à reporter les valeurs des paramètres de RMN du dichloro-1.1 sila-1 cyclopentène-3.

Partie expérimentale. — Un échantillon de dichloro-1.1 sila-1 cyclopentène-3 obtenu selon [5] et contenant quelques pour cent de TMS a été dégazé et scellé sous vide pour les différentes analyses. Le spectre ^{1}H a été enregistré avec un spectromètre « Spectrospin Bruker HFX 90 » à la fréquence de 90 MHz et à la température de 22 ± 2°. Les fréquences des raies mesurées par rapport à celle du TMS sont les valeurs moyennes de celles obtenues à partir de huit spectres expérimentaux. Le spectre de ^{13}C a été enregistré avec un spectromètre « Bruker WP 60 » à la fréquence de 15,08 MHz et à la température de 34 ± 2° sur le même échantillon, le tube ayant été positionné à l'aide de bagues de « téflon » dans un tube de 10 mm de diamètre contenant du deutériochloroforme.

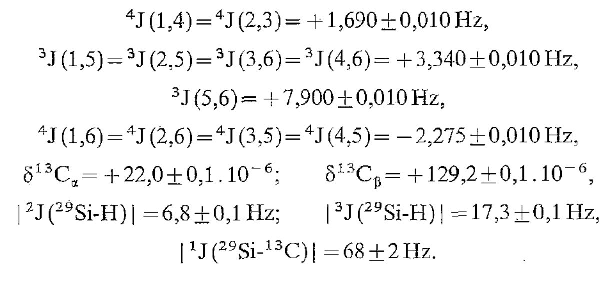
Analyse des spectres. — Les protons du dichloro-1.1 sila-1 cyclopentène-3 plan [6] forment un système de spins du type $[[A]_2\ B]_2$. La méthode d'analyse [7] ainsi que les détails spécifiques à ce type de spectre [8] ont été précédemment décrits. La notation des atomes d'hydrogène, les valeurs finales des paramètres obtenus par l'analyse itérative, les constantes de couplage $^{2}J(^{29}Si\text{-}H)$ et $^{3}J(^{29}Si\text{-}H)$ déduites d'un traitement au premier ordre des raies notées C sur la figure, les déplacements chimiques des ^{13}C et la constante de couplage $^{1}J(^{29}Si\text{-}^{13}C)$ sont les suivants :



$$\delta_1=\delta_2=\delta_3=\delta_4=+2{,}6815\pm0{,}0001.10^{-6},$$

$$\delta_5=\delta_6=+6{,}2105\pm0{,}0001.10^{-6},$$

$$^{4}J(1,3)=^{4}J(2,4)=+1{,}185\pm0{,}010\ \text{Hz},$$



$$^{4}J(1,4) = {}^{4}J(2,3) = +1,690 \pm 0,010\ \text{Hz},$$

$$^{3}J(1,5) = {}^{3}J(2,5) = {}^{3}J(3,6) = {}^{3}J(4,6) = +3,340 \pm 0,010\ \text{Hz},$$

$$^{3}J(5,6) = +7,900 \pm 0,010\ \text{Hz},$$

$$^{4}J(1,6) = {}^{4}J(2,6) = {}^{4}J(3,5) = {}^{4}J(4,5) = -2,275 \pm 0,010\ \text{Hz},$$

$$\delta^{13}C_{\alpha} = +22,0 \pm 0,1.10^{-6}; \qquad \delta^{13}C_{\beta} = +129,2 \pm 0,1.10^{-6},$$

$$|^{2}J(^{29}\text{Si-H})| = 6,8 \pm 0,1\ \text{Hz}; \qquad |^{3}J(^{29}\text{Si-H})| = 17,3 \pm 0,1\ \text{Hz},$$

$$|^{1}J(^{29}\text{Si-}^{13}\text{C})| = 68 \pm 2\ \text{Hz}.$$

Spectres RMN ^{1}H expérimental (A) et simulé (B) du dichloro-1.1 sila-1 cyclopentène-3.

DÉPLACEMENTS CHIMIQUES. — La comparaison des déplacements chimiques des protons allyliques et vinyliques avec ceux observés pour le dichloro-4.4 cyclopentène (respectivement $\delta = 3,266$ et $5,726.10^{-6}$ [9]) et pour le cyclopentène lui-même (respectivement $\delta = 2,269$ et $5,660.10^{-6}$ [10]) indique que l'atome de silicium déplace vers les champs forts les protons en α alors qu'il exerce l'effet inverse sur les protons en β. On observe des effets semblables sur les déplacements chimiques des ^{13}C ($\delta^{13}C_{\alpha} = 36,3$ et $\delta^{13}C_{\beta} = 127,8.10^{-6}$ pour le dichloro-4.4

cyclopentène; $\delta^{13}C_\alpha = 33,0$ et $\delta^{13}C_\beta = 131,0.10^{-6}$ pour le cyclopentène) pouvant être attribués au caractère plus électropositif du silicium par rapport à celui du carbone.

CONSTANTES DE COUPLAGE. — Le couplage ^3J(H-H) dépend essentiellement des propriétés structurales de la molécule envisagée [11]. Pour des systèmes comparables à celui étudié ici, les valeurs des couplages $^3J(H-C=C-H)$ en hertz sont les suivantes : cyclopentène +5,771 [10], dihydro-2.5 pyrrole +5,93 [12], dihydro-2.5 furanne +6,33 [13], dichloro-4.4 cyclopentène +6,46 [9], cyclopenténone +7,23 [8], butadiènesulfone +8,57 [13]; pour ces mêmes composés, les valeurs des couplages $^3J(H-C-C-H)$ sont comprises entre 1,91 et 2,88 Hz. Dans la molécule analysée, ces deux couplages vicinaux, plus élevés que ceux habituellement rencontrés, traduisent l'augmentation de l'angle C=C–C (et par conséquent la diminution de l'angle C=C–H) ([14], [15]) due à une longueur de liaison C–Si (1,89 Å) supérieure à celle de la liaison C–C (1,54 Å [6]) et à l'électronégativité plus faible du silicium comparée à celle du carbone, de l'azote ou de l'oxygène dans les molécules citées en référence.

Pour le couplage allylique, la valeur obtenue est très proche de celle observée pour le dichloro-4.4 cyclopentène (–2,14 Hz [9]) ou pour le cyclopentène (–2,25 Hz [10]). Ce résultat, en accord avec ceux précédemment décrits [16] sur les effets peu importants des substituants dans ce type de composés, montre que le silicium n'exerce pas une influence particulière sur les électrons π de la double liaison ainsi que plusieurs auteurs l'ont déjà suggéré ([1], [4]).

Si les valeurs observées pour le couplage homoallylique — dépendant de la nature de X dans le fragment H–C–X–C–H ([17], [18]) — sont voisines de celles obtenues pour le dichloro-4.4 cyclopentène ($^4J(cis) = {}^4J(trans) = +1,34$ Hz [9]) et en accord avec celles attendues de l'effet inductif du chlore, la théorie peu précise [19] de ces couplages ne permet pas de préciser le rôle du silicium.

Si les résultats de l'analyse du spectre ^1H ne mettent pas en évidence une interaction particulière du silicium sur la double liaison et si la valeur du couplage $^2J(^{29}Si\text{-}H)$ est de l'ordre de grandeur de celle habituellement rencontrée dans les molécules contenant du silicium [20], le couplage $^3J(^{29}Si\text{-}H)$ paraît par contre anormalement élevé. Ce résultat pourrait être attribué à la contribution positive apportée par les deux atomes de chlore directement liés au silicium [21], ceux-ci augmentant par ailleurs $^1J(^{29}Si\text{-}^{13}C)$ selon la règle de Bent [22].

(*) Remise le 6 octobre 1980, acceptée le 13 octobre 1980.

[1] M. L. FILLEUX-BLANCHARD, NGUYEN-DIN-AN et G. MANUEL, *Org. Magn. Res.*, 11, 1978, p. 150.
[2] M. L. FILLEUX-BLANCHARD et G. MANUEL, *J. Organometal. Chem.*, 11, 1977, p. 137.
[3] A. SCHWEIG, U. WEIDNER et G. MANUEL, *Ang. Chem. Int. Ed.*, 11, 1972, p. 837.
[4] I. BERTOTI, S. CRADOCK, E. A. V. EBSWORTH et R. A. WHITEFORD, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1976, p. 937.
[5] R. A. BENKESER, Y. NAGAI, J. L. NOE, R.F. CUNICO et P. H. GUND, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 2446.
[6] S. CRADOCK, E. A. V. EBSWORTH, B. M. HAMILL, D. W. H. RANKIN, J. M. WILSON et R. A. WHITEFORD, *J. Mol. Str.*, 57, 1979, p. 123.
[7] B. BRAILLON, *J. Mol. Spectroscopy*, 27, 1968, p. 313.
[8] B. LEMARIÉ et J. L. RIPOLL, *Org. Magn. Res.*, 10, 1977, p. 169.
[9] B. LEMARIÉ et M. C. LASNE, *Spectrochim. Acta*, 32 A, 1976, p. 307.
[10] B. LEMARIÉ, R. LOZAC'H et B. BRAILLON, *J. Chim. phys.*, 72, 1975, p. 1253.
[11] M. KARPLUS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2870.
[12] R. LOZAC'H, *Thèse Doctorat d'État*, Université de Caen, 1977.

[13] R. LOZAC'H et B. BRAILLON, *J. Magn. Resonance*, 12, 1973, p. 244.
[14] M. A. COOPER et S. L. MANATT, *Org. Magn. Res.*, 2, 1970, p. 511.
[15] V. N. SOLKAN et N. M. SERGEYEV, *Org. Magn. Res.*, 6, 1974, p. 200.
[16] M. BARFIELD, R. J. SPEAR et S. STERNHELL, *Chem. Rev.*, 76, 1976, p. 593.
[17] M. BARFIELD, R. J. SPEAR et S. STERNHELL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 5322.
[18] M. BARFIELD, R. J. SPEAR et S. STERNHELL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 1975, p. 5161.
[19] B. LEMARIÉ, *Thèse Doctorat d'État*, Université de Caen, 1978.
[20] R. K. HARRIS et B. J. KIMBER, *J. Magn. Resonance*, 17, 1975, p. 174.
[21] S. S. DANYLUCK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 2300.
[22] H. A. BENT, *Chem. Rev.*, 61, 1961, p. 275.

B. L. : *Laboratoire de Spectroscopie moléculaire-II, Département de Chimie, Université,* 14032 *Caen Cedex.*
M.-C. L. : *E.R.A.* 391, *Département de Chimie, Université,* 14032 *Caen Cedex.*

CHIMIE DU SOLIDE. — *Mesures de conductivité ionique dans les systèmes TlF-ZrF$_4$ et TlF-HfF$_4$*. Note (*) de **Daniel Avignant, Idriss Mansouri** et **Jean-Claude Cousseins**, transmise par Paul Hagenmuller.

La conductivité ionique des composés Tl_3MF_7, Tl_2MF_6 et $TlMF_5$ (M = Zr, Hf) a été mesurée sur des échantillons frittés par la méthode des impédances complexes. Les valeurs observées pour la conductivité et l'énergie d'activation de conduction de Tl_2ZrF_6, respectivement de l'ordre de $10^{-2}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$ à 200°C et de 0,30 eV illustrent les performances de ce matériau.

The ionic conductivity of the compounds Tl_3MF_7, Tl_2MF_6 and $TlMF_5$ (M = Zr, Hf) has been measured on sintered polycristalline samples by the complex impedance method. The observed values for the conductivity and the activation energy for conduction of Tl_2ZrF_6 are about $10^{-2}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$ at 200°C and 0.30 eV respectively and illustrate the performances of this material.

Les études déjà nombreuses et variées de la conductivité ionique dans des fluorures de structure fluorine, tysonite ou apparentées à l'un ou l'autre de ces deux types structuraux ([1] à [13]) ont permis de mettre en évidence l'influence de la polarisabilité et de la coordinence des cations sur la mobilité de l'ion F^- dans ces matrices [14]. Ces études ont montré le rôle prépondérant que jouaient des cations fortement polarisables comme Bi^{3+} et Pb^{2+}. Plus récemment des mesures de conductivité effectuées dans le système Bi_2O_3-PbO [15] confirmaient que l'obtention de conducteurs anioniques de hautes performances était liée à la présence de cations fortement polarisables.

L'ion Tl^+ possède comme Bi^{3+} et Pb^{2+} un doublet électronique $6s^2$, mais a un rayon ionique plus grand. Par conséquent, corrélativement à l'augmentation de la polarisation, il y a accroissement des distances de saut pour l'anion résultant d'un élargissement des paramètres de maille. Ceci peut entraîner une diminution de la mobilité de l'anion, mais par contre, les coordinences plus élevées rencontrées avec ce cation sont favorables à l'obtention d'une mobilité plus élevée.

Afin d'étudier l'influence d'un tel cation sur les propriétés de transport dues à l'ion F^-, nous avons effectué des mesures de conductivité ionique sur les composés définis mis en évidence au laboratoire lors de l'étude des systèmes TlF-ZrF$_4$ et TlF-HfF$_4$ [16], notamment Tl_3MF_7, Tl_2MF_6 et $TlMF_5$ (M = Zr, Hf).

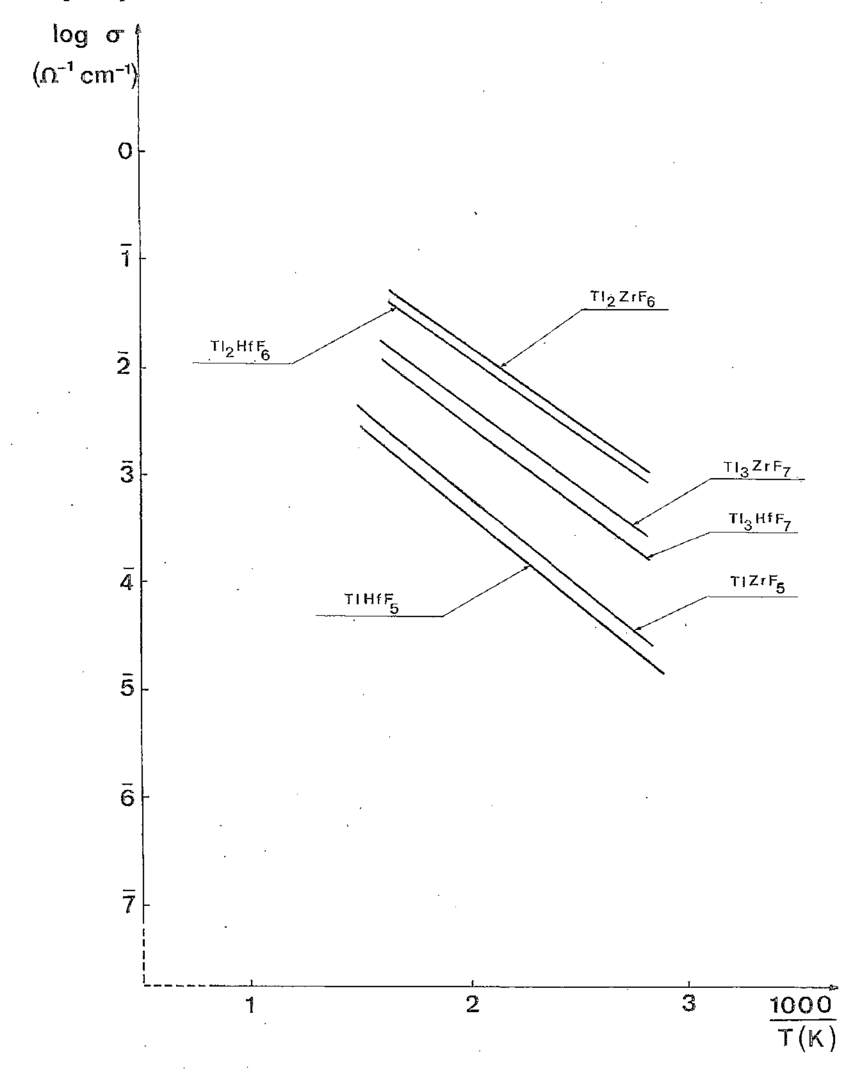
Les échantillons utilisés pour les mesures de conductivité sont des pastilles frittées en tubes de platine scellés sous atmosphère d'argon. Les compacités obtenues sont variables selon les types structuraux envisagés; cependant elles ne sont jamais inférieures à 85 % et atteignent dans certains cas des valeurs remarquablement élevées (*voir* tableau ci-après).

TABLEAU

Composés	Compacité des échantillons frittés	σ à 200°C ($\Omega^{-1}\,cm^{-1}$)	ΔE (eV)
Tl_3ZrF_7	0,95	$3,5.10^{-3}$	0,32
Tl_3HfF_7	0,96	$2,2.10^{-3}$	0,33
$TlZrF_5$	0,85	5.10^{-4}	0,30
$TlHfF_5$	0,86	$3,2.10^{-4}$	0,31
Tl_2ZrF_6	0,95	$1,1.10^{-2}$	0,30
Tl_2HfF_6	0,94	8.10^{-3}	0,30

Des électrodes d'or déposées par pulvérisation cathodique ou de platine, obtenues par évaporation d'une laque (Leitplatin 308 A, Degussa), ont été utilisées. Les mesures ont été effectuées sous atmosphère d'argon sec purifié, en courant alternatif, par la méthode des impédances complexes [17].

Les principaux résultats obtenus au cours de cette étude sont rassemblés dans le tableau.



La figure représente la variation de log σ en fonction de l'inverse de la température absolue. Bien qu'il soit conventionnel de tracer log $(\sigma T) = f(1/T)$, nous avons fait apparaître $\log \sigma = f(1/T)$ car cette représentation conduit à une variation thermique linéaire du logarithme de la conductivité, mais aucune signification particulière ne doit être attribuée à ce type de représentation [18].

Les résultats expérimentaux obtenus montrent que, bien que les types structuraux étudiés soient très différents, les énergies d'activation liées à la migration des ions F^- en présence de cations Tl^+ sont très voisines et de l'ordre de 0,30 eV. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par Lucat pour $TlBiF_4$ [5].

Dans les fluorures Tl_3MF_7 la conductivité ionique tridimensionnelle résulte d'un désordre anionique important lié à la présence d'un grand nombre de sites équivalents inoccupés [19].

Afin de déterminer l'origine de la conductivité ionique dans $TlZrF_5$ la structure cristalline de ce fluorure a été déterminée au laboratoire [20]. Celle-ci est constituée par des couches de polyèdres ZrF_8 ayant la configuration d'un prisme à base triangulaire bicapé. Ces couches se développent parallèlement au plan cristallographique (100) et sont reliées entre elles par l'intermédiaire des atomes de thallium, lesquels sont en coordinence 12. Cet enchaînement tridimensionnel des polyèdres de coordination du thallium et du zirconium fait apparaître des tunnels parallèles à la direction (010) dans lesquels se trouvent deux des cinq atomes de fluor de l'unité asymétrique. Ces deux atomes de fluor se différencient des autres par une valence électrostatique plus faible et sont probablement à l'origine de la conductivité.

En ce qui concerne les composés du type Tl_2MF_6 ils possèdent une conductivité ionique proche de celle de $PbSnF_4$ [8]. La détermination de la structure cristalline de Tl_2ZrF_6, actuellement en cours d'achèvement au laboratoire, permettra sans doute de préciser le mécanisme de conduction dans ces composés.

Les résultats obtenus montrent que le thallium est un cation favorable à l'obtention de conducteurs anioniques efficaces. Cette étude nous permet d'envisager pour ces matériaux des applications potentielles en tant qu'électrolytes solides dans des systèmes électrochimiques compte tenu de leur caractère ionique affirmé.

(*) Remise le 20 octobre 1980.

[1] L. E. Nagel et M. O'Keffe, *Fast Ion Transport in Solids*, W. van Gool, éd., Utrecht, 1973, p. 165.

[2] J. M. Reau, J. Claverie, G. Campet, C. Desportes, D. Ravaine, J. L. Souquet et A. Hammou, *Comptes rendus*, 280, série C, 1975, p. 325.

[3] J. M. Reau, C, Lucat, G. Campet, J. Portier et A. Hammou, *J. Solid State Chem.*, 17, 1976, p. 123.

[4] C. Lucat, G. Campet, J. Claverie, J. Portier, J. M. Reau et P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, 11, 1976, p. 167.

[5] C. Lucat, P. Sorbe, J. Portier, J. M. Reau et P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, 12, 1977, p. 145.

[6] J. M. Reau, A. Rhandour, C. Lucat, W. Granier, S. Vilminot et L. Cot, *Mat. Res. Bull.*, 13, 1978, p. 435.

[7] J. M. Reau, A. Rhandour, C. Lucat, J. Portier et P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, 13, 1978, p. 827.

[8] J. M. Reau, C. Lucat, J. Portier, P. Hagenmuller, L. Cot et S. Vilminot, *Mat. Res. Bull.*, 13, 1978, p. 877.

[9] J. M. Reau, J. Portier, A. Levasseur, G. Villeneuve et M. Pouchard, *Mat. Res. Bull.*, 13, 1978, p. 1415.

[10] C. Lucat, A. Rhandour, J. M. Reau, J. Portier et P. Hagenmuller, *Ann. Chim. Fr.*, 3, 1978, p. 279.

[11] K. E. D. Wapenaar et J. Schoonman, *J. Solid State Chem.*, 25, 1978, p. 31.

[12] D. Ansel et J. Debuigne, *Comptes rendus*, 287, série C, 1978, p. 451.

[13] K. E. D. Wapenaar et J. Schoonman, *J. Electrochem. Soc.*, 126, 1979, p. 667.

[14] J. M. Reau et J. Portier, *Fluorine Ion Conductors*, in *Solid Electrolytes*, P. Hagenmuller et W. van Gool, Academic Press, 1978, p. 313.

[15] P. Demonchy, J. C. Boivin et D. Thomas, *Comptes rendus*, 290, série C, 1980, p. 279.

[16] D. Avignant et J. C. Cousseins, *Comptes rendus*, 274, série C, 1972, p. 631.

[17] J. F. Bauerle, *J. Phys. Chem.*, 30, 1969, p. 2657.

[18] P. H. Bottelberghs, *Low Frequency Measurements on Solid Electrolytes and Their Interpretations*, in *Solid Electrolytes*, P. Hagenmuller et W. van Gool, éd., Academic Press, 1978, p. 145.

[19] D. Avignant, I. Mansouri, R. Sabatier et J. C. Cousseins, *Ann. Chim. Fr.*, 8, 1979, p. 585.

[20] D. Avignant, I. Mansouri, R. Chevalier et J. C. Cousseins, *J. Solid State Chem.*, (à paraître).

Laboratoire de Chimie des Solides, E.R.A., n° 897,
Université de Clermont-Ferrand II, B. P. n° 45, 63170 *Aubière*.

CHIMIE DE COORDINATION. — *Un alcoxohydrurotitane à valence mixte :* $Ti_4(OEt)_{13}H$. Note (*) de **Sylviane Sabo** et **Danièle Gervais**, présentée par Fernand Gallais.

Un hydrure diamagnétique à valence mixte du titane $Ti_4(OEt)_{13}H$ a été préparé et sa réactivité a été étudiée; un complexe avec le dioxyde de carbone a été isolé.

A diamagnetic hydride of titanium, $Ti_4(OEt)_{13}H$, was obtained and its reactivity studied, particularly carbon dioxide reactions.

Des travaux récents de Schwartz [1] et Bercaw [2] ont montré que les hydrures des métaux de transition du groupe IV (titane et zirconium notamment) sont des réactifs d'hydrogénation de nombreux substrats organiques et constituent des catalyseurs potentiels pour la polymérisation réductrice des oxydes de carbone.

Les hydrures du titane et zirconium les mieux étudiés contiennent des groupements cyclopentadiényle (Cp_2ZrH_2, Cp_2TiH) [3], mais les dérivés alcoxylés hydrures (intermédiaires probables dans la réduction de l'azote moléculaire par les systèmes de van Tamelen [4]) sont mal caractérisés, à l'exception du complexe phénoxy $Ti_3(OPh)_6H$ obtenu par Wilkinson [5].

Nous décrivons ici la synthèse du premier hydrure alcoxylé diamagnétique du titane; il a été obtenu par action du sodium métallique sur une solution de titanate d'éthyle dans l'éthanol. C'est un solide violet très sensible à l'air, insoluble dans les solvants usuels même fortement polaires [6].

La formule $Ti_4(OEt)_{13}H$ (I) correspondant à un composé à valence mixte $[Ti(IV)-Ti(III)]_2$, a été déduite des résultats analytiques et les réactions chimiques suivantes ont été observées :

— le composé (I) réagit avec CCl_4 pour donner $CHCl_3$ suivant l'équation :

(*a*) $$\underset{(I)}{Ti_4(OEt)_{13}H} + CCl_4 \rightarrow \underset{(II)}{Ti_4(OEt)_{13}Cl} + CHCl_3;$$

— le composé (II) a été caractérisé par analyse et par cryoscopie. En RMN du proton, les rapports d'intensité entre les protons des groupes éthoxy de (II) et $CHCl_3$ confirment l'équation (*a*);

— le remplacement de CCl_4 par $CHCl_3$ conduit à une réaction similaire avec formation de CH_2Cl_2. Par contre, dans le cas de l'utilisation de $CDCl_3$, on observe dans un premier temps un échange hydrogène-deutérium :

(*b*) $$\underset{(I)}{Ti_4(OEt)_{13}H} + CDCl_3 \rightarrow \underset{(III)}{Ti_4(OEt)_{13}D} + CHCl_3.$$

Dans un second temps, après 24 h, le composé chloré (II) est formé comme lors de la réaction (*a*) :

(*c*) $$Ti_4(OEt)_{13}D + CHCl_3 \rightarrow Ti_4(OEt)_{13}Cl + CDHCl_2.$$

La figure 1 représente le spectre RMN du proton enregistré lorsque la seconde étape est en cours.

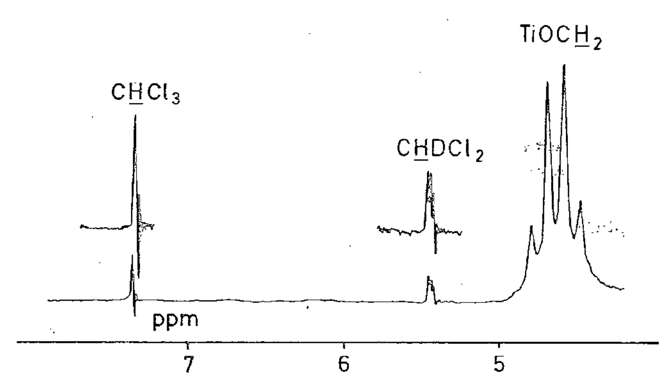


Fig. 1. — Spectre RMN du ^{1}H après action de $CDCl_3$.

Bien que l'absence de monocristaux ne nous ait pas permis d'effectuer une étude cristallographique par diffraction des rayons X, nous proposons la structure représentée par la figure 2, similaire à celle déterminée pour $W_4(O\text{-}i\text{Pr})_{14}H_2$ [7]. Pour rendre compte du diamagnétisme, il est nécessaire de faire intervenir une liaison Ti(III)-Ti(III).

```
 Et                     Et
   \        Et          |    Et        Et
    O       |           O    |        /
     \      O     H     |    O       O
Et — O — Ti     Ti ——— Ti        Ti — O — Et
     /      O     O     O    O       \
    O       |     |     |    |        O
   /        Et    O     Et   Et        \
 Et               |                     Et
                  Et
```

Fig. 2

Ce complexe ne réagit pas avec le monoxyde de carbone ($p=1$ atm, $T=25°C$); par contre, la réaction avec le dioxyde de carbone gazeux ($p=1$ atm, $T=25°C$) conduit à la fixation d'une mole de CO_2 par mole de (I). Le solide marron ainsi formé semble exister sous deux formes en équilibre :

$$\underset{(\text{IV}\,a)}{Ti_4(OEt)_{13}(OOCH)} \rightleftharpoons \underset{(\text{IV}\,b)}{Ti_4(OEt)_{13}(CO_2)H}.$$

La forme formiate (IV *a*) explique les bandes infrarouges observées à 1 615, 1 410, 1 328 et 990 cm^{-1} ainsi que la formation de CO par action de l'acide sulfurique à haute température, mais le dégagement de CO_2 obtenu par l'action de l'acide sulfurique à température ambiante caractérise la forme (IV *b*) dans laquelle la molécule de CO_2 est fixée comme coordinat. Un tel équilibre a déjà été proposé dans le cas de $RuHCO_2H(PPh_3)_3$ [8] et récemment pour $ReHCO_2(Ph_2P(CH_2)_2PPh_2)_2$ [9].

(*) Remise le 20 octobre 1980.

[1] J. SCHWARTZ et J. A. LABINGER, dans *New Synthetic Methods*, 5, Verlag Chemie, Weinheim, 1979, p. 181 et références citées.

[2] J. E. BERCAW, dans *Transition Metal Hydrides*, Adv. Chem. Series, 167, Amer. Chem. Soc., Washington, 1978, p. 136 et références citées.

[3] $Cp = \eta^5 C_5H_5$, $Ph = C_6H_5$, $Et = C_2H_5$.

[4] E. E. VAN TAMELEN, *Acc. Chem. Res.*, 3, 1970, p. 361 et références citées.

[5] A. FLAMINI, D. J. COLE-HAMILTON et G. WILKINSON, *J.C.S. Dalton*, 1978, p. 454.

[6] Dans les conditions opératoires utilisées, il n'a pas été possible d'éviter la coprécipitation d'une petite quantité d'éthoxy sodium : $NaOEt/Ti_4(OEt)_{13}H = 4\ \%$ en poids au maximum. Il est à noter que l'action de NaOEt sur $Ti(OEt)_4$ en solution dans l'éthanol ne donne pas de réaction. $\chi g = -5{,}75 . 10^{-7}$ u.e.m. C.G.S.

[7] M. AKIYAMA, D. LITTLE, M. H. CHISHOLM, D. A. HAJTKO, F. A. COTTON et M. W. EXTINE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101, 1979, p. 2504.

[8] M. E. VOL'PIN et I. S. KOLOMNIKOV, *Pure Appl. Chem.*, 33, 1973, p. 567; S. KOMIYA et A. YAMAMOTO, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 49, 1976, p. 784.

[9] D. R. ROBERTS, G. L. GEOFFROY et M. G. BRADLEY, *J. Organomet. Chem.*, 198, 1980, C75.

Laboratoire de Chimie de Coordination du C.N.R.S. associé à l'Université Paul-Sabatier,
205, *route de Narbonne*, 31400 *Toulouse*.

CHIMIE ORGANIQUE : STRUCTURE ET RÉACTIVITÉ. — *Réactivité des sels de phényl-10 anthracènediazonium-9 vis-à-vis des nucléophiles. Les diazo-9 dihydroanthracènes dérivés et leur transformation en azines.* Note (*) de **Jean Rigaudy, Jacques Barcelo** et **Marie-Hélène Valt**, présentée par Henri Normant.

L'action de divers nucléophiles sur les sels de phényl-10 anthracènediazonium-9 **1** conduit à des diazo-9 dihydroanthracènes **2**, facilement dissociables en milieu acide. Les diazodérivés **2** *a* ou **2** *b*, issus de l'action de H_2O ou de CH_3OH, fournissent par couplage ultérieur avec les sels **1** des azines *bis*-dihydroanthracéniques **3** *a* ou **3** *b*. Le diazodérivé **2** *c*, résultant de l'action de $(CH_3)_2NH$, s'isomérise spontanément en triazène anthracénique **4**.

Various nucleophiles reacting with 10-phenyl-9-anthracenediazonium salts afford 9-diazodihydroanthracenes which dissociate readily in acidic medium. The diazoderivatives resulting from an attack of H_2O or CH_3OH lead by further coupling with the diazonium salts to bis-*dihydroanthracenic azines. The diazoderivative from $(CH_3)_2NH$ action, isomerizes spontaneously into the anthracenic triazene.*

Au cours de recherches antérieures nous avions mis en évidence l'aptitude exceptionnelle des cations diazonium méso-anthracéniques à subir au carbone 10 électro-déficient plutôt qu'à l'azote l'attaque de divers nucléophiles durs tels que l'eau, les alcools ou les amines. Lorsque le sommet 10 portait un groupement nucléofuge, comme dans le cas du cation nitro-10 anthracènediazonium-9, les attaques nucléophiles étaient immédiatement suivies d'une élimination et conduisaient à la diazoanthrone ou aux diazoanthrimines [1].

Avec les sels de phényl-10 anthracènediazonium-9 **1**, chez lesquels une semblable élimination est impossible, on obtenait par contre essentiellement, par simple dissolution à température ambiante dans l'eau ou les alcools, des azines dihydroanthracéniques **3** [2]. Si le passage par des diazoalcanes intermédiaires **2** semblait là aussi probable, la transformation spontanée de ceux-ci en azines dans ces conditions demeurait difficile à admettre car il est connu que la décomposition des diazoalcanes en azines ne s'effectue qu'à température élevée ou alternativement par voie photochimique [3].

Nous avons pu établir que l'action de ces nucléophiles sur les sels **1** en milieu basique conduit bien à des diazo-9 dihydroanthracènes **2** isolables et que la formation des azines **3** résulte de l'attaque de ces derniers par le cation diazonium libre, comme l'indique le schéma I.

$X^{(-)} = BF_4^{(-)}$ ou $Cl^{(-)}$

1 $\xrightarrow[+HX,\ -ROH]{+ROH,\ -HX}$ **2** $\xrightarrow[+ROH]{+1}$ **3** $+ N_2 + HX$

2 { a, R=H ; b, R=CH_3 }

3 { a, R=H ; b, R=CH_3 }

Schéma I

On peut remarquer tout d'abord que les diazoalcanes **2** issus du cation de **1** s'apparentent étroitement à des dérivés triphénylméthaniques facilement ionisables en milieu acide. L'ionisation acido-catalysée devant régénérer ici le cation diazonium lui-même, on conçoit que le simple traitement par l'eau ou les alcools d'un sel **1** ne provoque, du fait de la libération d'acide, qu'une conversion incomplète en diazoalcanes **2** et n'aboutisse par suite qu'à des mélanges renfermant une certaine proportion de sel de départ.

Une confirmation immédiate en est fournie par l'adjonction aux mélanges précédents d'une base minérale qui détermine la transformation totale en diazoalcanes 2. Si l'on dissout le fluoroborate 1 dans une solution de soude (3,3 N), ou dans du méthanol refroidi contenant en suspension du Na_2CO_3, on observe la formation immédiate des diazoalcanes, respectivement 2*a* et 2*b*, qui sont alors isolés en rendements élevés et exempts d'azines.

2*a*, $C_{20}H_{14}ON_2$, F_{inst} : 70°C (décomp.). Infrarouge (nujol) ν_{N_2} : 2040 cm^{-1}. RMN ^1H (CCl_4/TMS, $\delta.10^{-6}$)=2,33 (s, 1 H, OH); 6,83 à 7,33 (m, 13 H, H arom.).

2*b*, $C_{21}H_{16}ON_2$, F_{inst} : 145°C (décomp.). Infrarouge (nujol) ν_{N_2} : 2045 cm^{-1}, ultraviolet (Et_2O) λ_{max} (nm) (log ε) : 295 (4,33). RMN ^1H ($CD_3-CO-CD_3$/TMS, $\delta.10^{-6}$)=2,92 (s, 3 H, OCH_3); 6,98 à 7,45 (m, 13 H, H arom.).

Traités par HBF_4 en solution éthérée, ces diazoalcanes redonnent intégralement le fluoroborate 1.

Schéma II

Le mécanisme du passage aux azines (*voir* schéma II) se dégageait alors clairement des observations suivantes effectuées sur 2*b*. On pouvait vérifier en effet que ce diazoalcane, en solution dans le méthanol, demeure inchangé après un repos de 24 h à température ambiante. Par contre, l'addition du fluoroborate 1 à cette solution déclenchait rapidement la précipitation progressive de l'azine 3*b*. Ainsi que le justifie le mécanisme proposé, la formation d'une molécule d'azine entraînant la libération d'une molécule d'acide qui peut redonner 1 aux dépens de 2, le meilleur rendement en azine n'est pas atteint quand on fait réagir 1 sur 2 mole à mole car une fraction de 2 est alors consommée par l'acide libéré. Un rendement plus élevé en azine 3*b* (78 % après 24 h) était obtenu par addition de 0,1 mole de 1 seulement à 1 mole de 2*b*, ce qui confère aux sels 1 un rôle quasi catalytique sur la transformation des diazoalcanes 2 en azines 3.

Il faut ajouter que le couplage d'un sel de diazonium avec un diazoaliphatique détecté ici est une réaction connue dont l'aboutissement dépend de la nature du diazoaliphatique; dans le cas du diphényldiazométhane, elle conduit en méthanol après des étapes initiales analogues à un α-méthoxy arylazodiphénylméthane [4]. C'est évidemment la délocalisation anthracénique de la charge positive qui est responsable présentement de la formation d'azines.

Compte tenu des observations précédentes, l'action des amines telles que la diméthylamine sur le fluoroborate 1 devait conduire facilement à des aminodiazoalcanes tels que 2*c*. En fait l'isolement de 2*c* pur s'est révélé impossible par suite de son isomérisation extrêmement facile en triazène 4.

2*c*, $C_{22}H_{19}N_3$, infrarouge (nujol) ν_{N_2} : 2040 cm^{-1}, ultraviolet (CH_3CN) λ_{max} (nm) : 297. RMN ^1H (THF-d_8/TMS, $\delta.10^{-6}$)=1,95 [s, 6 H, $N(CH_3)_2$].

4, $C_{22}H_{19}N_3$, F_{inst} : 228°C (décomp.). Ultraviolet (Et_2O) λ_{max} (nm) (log ε) : 262 (5,02); 407 (4,08). RMN ^1H (THF-d_8/TMS, $\delta.10^{-6}$)=3,5 [s, 6 H, $N(CH_3)_2$]; 7,1 à 7,6 (m, 11 H, H arom. excepté H_1 et H_8); 8,2 à 8,3 (m, 2 H, H_1 et H_8).

Ainsi que les méthodes spectrographiques (ultraviolet ou RMN) permettent de le constater, le simple traitement du fluoroborate **1** par la diméthylamine en solution dans CH_3CN ou Et_2O anhydres fournit des mélanges de **2***c* et de **4** dans lesquels **2***c* disparaît complètement au profit de **4** en quelques heures. Cette isomérisation, qui est très nettement

Schéma III

accélérée par chauffage ou par addition de traces d'acide, résulte très probablement là encore du caractère éminemment réversible de la formation du diazoalcane; par ionisation acido-catalysée **2***c* doit en effet régénérer facilement le cation diazonium qui en se couplant à l'azote avec la diméthylamine libérée conduit finalement au triazène **4**, thermodynamiquement plus stable et moins aisément dissociable que **2***c* dans ces conditions (*voir* schéma III).

(*) Remise le 20 octobre 1980.

[1] J. Rigaudy, M. Rabaud et M. Ahond, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1973, p. 1305.

[2] J. Rigaudy et J. Barcelo, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3783.

[3] *Voir* en particulier W. Kirmse, *Carbene Chemistry*, 2nd edition, Academic Press Inc., New York and London, 1971, p. 415.

[4] R. Huisgen et H.-J. Koch, *Liebigs Ann. Chem.*, 591, 1955, p. 200.

Laboratoire de Recherches organiques, E.R.A. n° 170,
École supérieure de Physique et de Chimie industrielles,
10, rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05.

CHIMIE MÉTALLURGIQUE. — *Structure et propriétés mécaniques d'alliages Nb-4,6 Ti-N à l'état trempé.* Note (*) de **Auguste Clauss** et **Bernard Heulin**, présentée par Jacques Bénard.

L'étude structurale d'alliages Nb-4.6 Ti-N montre la bonne trempabilité de ceux-ci jusqu'à au moins 2 % at. N. Le durcissement conféré par l'azote se révèle nettement supérieur à celui que l'on peut obtenir avec l'oxygène dans les mêmes conditions.

Strutural study of Nb-4,6 Ti-N alloys shows a good quenching aptitude up to 2 % at. N. The hardening induced by nitrogen is more important than the one which we note with oxygen under the same conditions.

La présence de titane en substitution dans le réseau du niobium a pour effet de réduire la quantité d'oxygène susceptible d'être maintenue en solution solide interstitielle par trempe ([1], [2]). L'azote ayant vis-à-vis du titane une affinité inférieure à celle de l'oxygène, il paraissait possible d'observer une meilleure trempabilité des alliages Nb-Ti-N. Par ailleurs, le

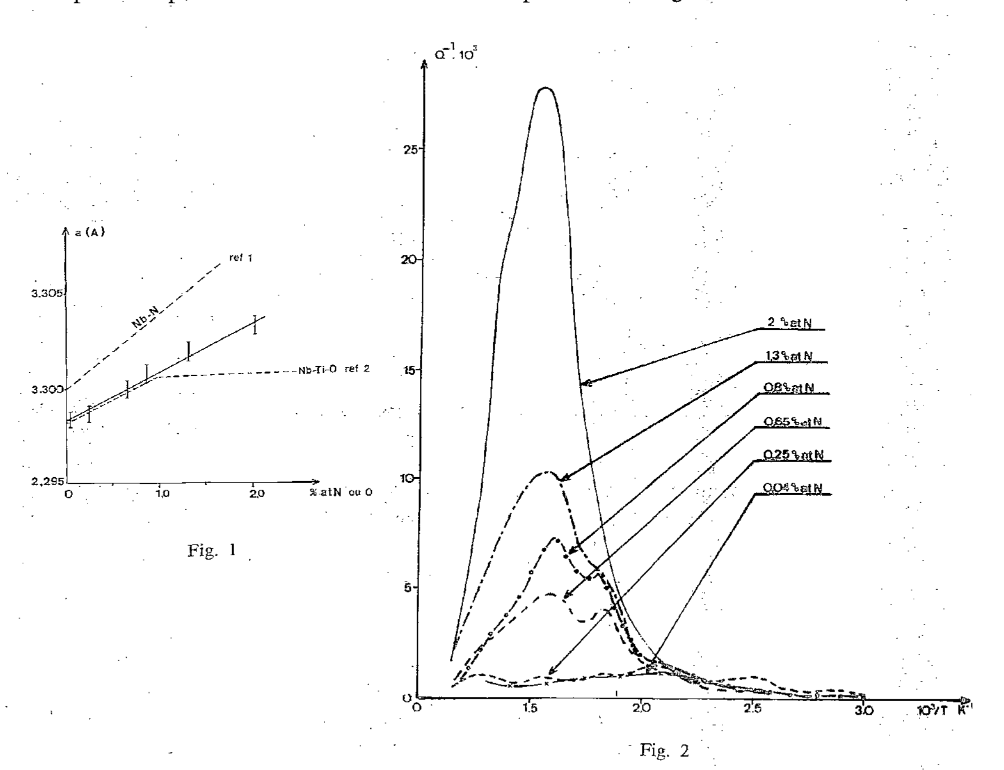


Fig. 1

Fig. 2

durcissement par effet de solution solide, lié au rayon atomique de l'interstitiel, devrait permettre d'atteindre de meilleures caractéristiques mécaniques dans le cas de l'azote. Ceci paraît confirmé par les résultats exposés dans la présente Note et relatifs à une étude effectuée sur les alliages Nb-4,6 Ti-N.

PRÉPARATION DES ALLIAGES. — L'alliage binaire a été élaboré par fusion au four à arc [2] et titre 4,6 % at. de titane. Les analyses conduisent à une teneur globale en impuretés métalliques inférieure à 200.10^{-6} et à une teneur en impuretés non métalliques de l'ordre de 200.10^{-6} (O: 100, N : 50, C : 30.10^{-6} Après transformation à froid par forgeage, laminage et martelage en fils de 0,5 mm de diamètre, les alliages ternaires Nb-4,6 Ti-N sont obtenus selon la séquence suivante :

— recuit de cristallisation de 5 mn à 1 200°C (chauffage par effet Joule) sous un vide de 10^{-6} Torr;

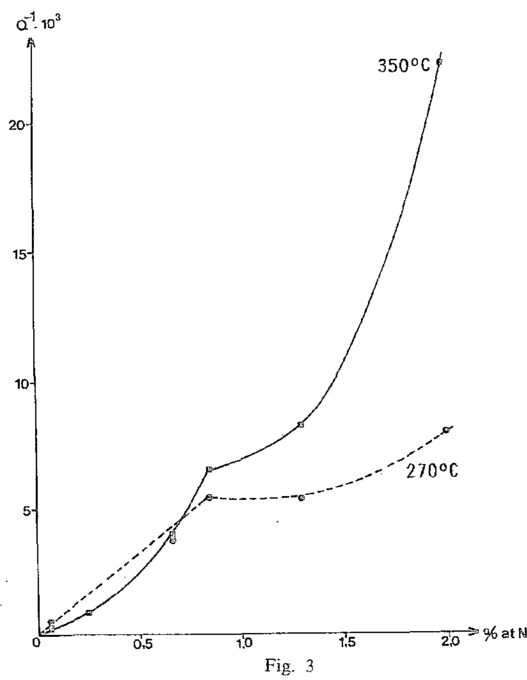


Fig. 3

— traitement de contamination à 1 630°C sous une pression partielle d'azote de 5.10^{-3} Torr; la durée de ce traitement, comprise entre quelques minutes et 1 h, détermine la quantité d'azote fixée;

— recuit d'homogénéisation de 5 mn à 1 750°C sous vide (10^{-6} Torr);

— trempe par rupture du courant et introduction simultanée d'hélium dans l'enceinte de recuit.

Six alliages ternaires, dont la teneur en azote est échelonnée entre 0,04 et 2,0 % at. N, ont été ainsi préparés. Le dosage de l'azote est effectué par catharométrie après extraction par fusion réductrice et séparation sur colonne chromatographique. L'homogénéité des échantillons a été controlée par le relevé des profils de microdureté effectués selon un diamètre de leur section.

ÉTAT STRUCTURAL. — L'examen métallographique ne révèle, dans aucun des alliages, la présence d'une phase précipitée. Par ailleurs, le diamètre moyen des grains croît régulièrement de 130 µm pour l'alliage le moins contaminé à 170 µm pour l'alliage le plus chargé en azote.

L'évolution du paramètre de maille a en fonction de la teneur en azote est représentée sur la figure 1. On observe une croissance continue dont la pente moyenne est inférieure à celle des alliages Nb-N [3], mais comparable à celle des alliages Nb-4,6 Ti-O [4] jusqu'à 1 % at.

Les mesures de frottement intérieur ont été réalisées à l'aide d'un pendule de torsion de type inverse à une fréquence de 1 Hz entre la température ambiante et 600°C. La figure 2 reproduit les spectres caractéristiques obtenus, pour les différents alliages, lors de la première montée en température (1°/mn). Ces spectres ont été décomposés en pics élémentaires par

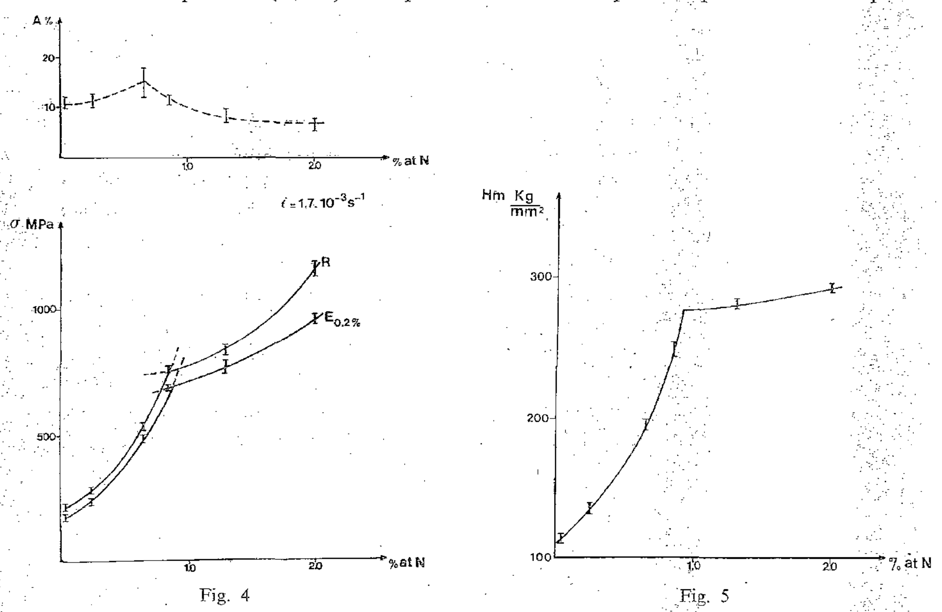


Fig. 4

Fig. 5

l'intermédiaire d'un programme sur ordinateur basé sur la soustraction successive de pics de Debye d'amplitudes décroissantes. Deux pics, d'amplitude faible et indépendante de la teneur en azote, situés respectivement à 120 et 190°C, paraissent devoir être attribués aux interactions Ti-O-Ti et Ti-O [5] liées à la présence d'oxygène sous forme d'impureté. Deux autres pics, dont l'amplitude est fonction croissante de la teneur en azote, sont situés à 270 et 350°C : le premier coïncide approximativement avec le pic de Snoek de l'azote dans le niobium non allié; le second doit être attribué à un phénomène de relaxation ayant pour origine des sauts d'atomes d'azote au voisinage d'atomes de titane. Ces deux pics demeurent stables et reproductibles tant que l'on ne dépasse pas 400°C.

A partir d'une teneur de 0,8 % at. N, l'évolution de la hauteur des pics subit un net changement. Le ralentissement observé (*fig.* 3) traduit une modification de la distribution de l'azote dans le réseau de l'alliage qui est corroborée par l'importance croissante d'un épaulement sur la branche haute température du spectre. De plus, lors d'une deuxième montée en température, on constate une diminution de l'amplitude des deux pics à 270 et 350°C et une accentuation de l'épaulement qui peut être résolu en un nouveau pic. Ces observations suggèrent une redistribution de l'azote conduisant à une configuration plus complexe plutôt qu'un phénomène de précipitation qui n'interviendrait qu'à température plus élevée. Une étude de vieillissement de ces alliages est actuellement en cours en vue de préciser cette hypothèse.

PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES. — La figure 4 reproduit l'évolution, en fonction de la teneur en azote, des caractéristiques mécaniques à la traction déterminées sur les échantillons à l'état trempé, à la température ambiante, à une vitesse de déformation de $1,7.10^{-3} s^{-1}$. On constate un changement très marqué des variations de la limite élastique conventionnelle $E_{0,2\,\%}$ et de la charge à la rupture R au voisinage de 0,85 % at. N, l'allongement à la rupture passant par un faible maximum pour cette même teneur. Une brisure analogue est observée dans l'évolution de la microdureté (*fig.* 5, charge 16 g).

DISCUSSION DES RÉSULTATS. — La comparaison de l'ensemble de ces résultats avec ceux obtenus antérieurement, lors d'une étude effectuée sur le même alliage en présence d'oxygène ([4], [5]), montre que la quantité d'azote susceptible d'être retenue par trempe en solution solide interstitielle est nettement plus importante (~2 % at. N) que dans le cas de l'oxygène où l'on observe une précipitation de TiO dès 1 % at. O. Cette meilleure stabilité des solutions solides Nb-Ti-N reflète la différence d'affinité de l'azote vis-à-vis du titane et du niobium (~ 60 kJ) plus faible, comparée à la même différence d'affinité dans le cas de l'oxygène (~95 kJ) ([6], [7]).

A teneur atomique égale, l'effet de durcissement de l'azote est supérieur à celui de l'oxygène pour lequel la limite élastique culmine à 550 MPa pour une teneur de 1 % at. O [1]. Ceci est conforme à la différence des rayons atomiques des deux interstitiels. En outre, la meilleure trempabilité des solutions solides Nb-Ti-N permet d'atteindre des caractéristiques mécaniques nettement supérieures. On notera enfin que le changement dans l'évolution de ces caractéristiques mécaniques coïncide avec une modification de la distribution de l'azote interstitiel au sein de l'alliage, mise en évidence par l'étude du frottement intérieur.

(*) Remise le 22 septembre 1980, acceptée le 13 octobre 1980.

[1] C. VERCAEMER, *Thèse Sciences*, Strasbourg, 1970.

[2] R. GESCHIER et coll., *Rev. Phys. appl.*, 5, 1970, p. 443.

[3] R. GESCHIER, *Thèse Sciences*, Strasbourg, 1972.

[4] R. VERCAEMER et B. HEULIN, *Comptes rendus*, 272, série C, 1971, p.1200.

[5] B. HEULIN, *Thèse 3ᵉ Cycle*, Strasbourg, 1970.

[6] G. HORZ et E. FROMM, *Gase und Kohlenstoff in Metallen*, E. FROMM et E. GEBHARDT, éd., Springer-Verlag, Berlin, 1976.

[7] H. BECKER et U. ZWICKER, *Gase und Kohlenstoff in Metallen*, E. FROMM et E. GEBHARDT, éd., Springer-Verlag, Berlin, 1976.

École nationale supérieure de Chimie de Strasbourg,
Département Science des Matériaux,
1, *rue Blaise-Pascal*, B.P. n° 296/R8, 67008 *Strasbourg Cedex*.

CHIMIE ORGANIQUE : STRUCTURE ET RÉACTIVITÉ. — *Hydrogénation du méthyl-3 isopropyl-6 phénol solide. Influence du catalyseur et du support sur la sélectivité de la réaction; comparaison avec les résultats obtenus en solution.* Note (*) de **Roger Lamartine, Robert Perrin** et **Guy Bertholon**, présentée par Paul Laffitte.

L'étude de l'hydrogénation du thymol solide en menthones et menthols montre que la plupart des catalyseurs d'hydrogénation sont actifs à la température ordinaire et sous une pression d'hydrogène de 1 bar. Dans ces conditions les substances obtenues sont celles thermodynamiquement instables (isomenthone et néoisomenthol). Le palladium et le platine Adams conduisent sélectivement aux menthones. Le platine et le rhodium sont les catalyseurs les plus actifs. Le ruthénium sur carbone donne principalement les composés « iso ». Mis à part le cas du rhodium le carbone conduit à des catalyseurs plus actifs que l'alumine. L'hydrogénation du thymol est effectuée en présence de palladium sur alumine et de nickel Raney dans différents solvants : méthanol, éthanol, cyclohexane et dichloro-1.2 éthane. Les résultats obtenus en solution sont comparés entre-eux et à ceux de l'état solide.

The study of the solid thymol hydrogenation into menthones and menthols shows that most of hydrogenation catalysts are active at room temperature and under 1 bar hydrogen pressure. Under these conditions the products obtained are those which are thermodynamically unstable (isomenthone and neoisomenthol). Palladium and Adams platinum lead to the menthone selectively. Platinum and rhodium are the most active. Ruthenium on carbon gives "iso" compounds mainly. Except for the case of rhodium, carbon gives catalysts more active that alumina. The thymol hydrogenation is carried out with palladium on alumina and Raney nickel in various solvents: methanol, ethanol, cyclohexane and 1,2-dichloroethane. The results obtained in solution are compared with each other and with those of solid state.

Dans une série de publications précédentes ([1], [2], [3]), nous avons montré d'une part qu'il était possible d'hydrogéner les phénols et les phénates solides à la température ambiante, sous une pression d'hydrogène de 1 bar et que, d'autre part, le support du catalyseur jouait un rôle important sur la stéréosélectivité de la réaction d'hydrogénation du tertiobutyl-4 phénol.

Dans ce travail nous avons cherché à déterminer dans le cas de l'hydrogénation du méthyl-3 isopropyl-6 phénol ou thymol naturel, l'influence du catalyseur et du support sur la sélectivité de la réaction. Les supports utilisés sont le carbone et l'alumine et ils sont imprégnés de 5 % de métal. Le thymol est réduit en fine poudre puis mélangé avec le catalyseur en proportion pondérale 1-1. Un vide de 10^{-3} Torr est effectué pendant 10 mn sur le mélange puis l'hydrogène est introduit. Le temps de réaction est fixé à 24 h. A la fin de la réaction le milieu réactionnel est analysé par chromatographie en phase gazeuse. Les produits de réaction sont identifiés en considérant les temps de rétention des produits purs étalon. Les résultats obtenus avec les différents catalyseurs étudiés à 20°C et sous 1 bar de pression initiale, sont rassemblés dans le tableau suivant.

TABLEAU I

Catalyseur (p. cent) de métal)	Taux de transformation (p. cent)	Répartition des isomères formés (p. cent)					
		Menthone	Isomenthone	Néomenthol	Néoisomenthol	Menthol	Isomenthol
Pd/C (5)	50	14	86	0	0	0	0
Pd/Al_2O_3 (5)	26	17	83	0	0	0	0
Rh/C (5)	77	10	38	9	42	0	1
Rh/Al_2O_3 (5)	81	2	17	9	54	11	7
Pt/C (5)	99	1	8	12	42	29	8
Pt/Al_2O_3 (5)	87	1	5	11	66	12	5
Ru/C (5)	20	2	16	3	61	0	18
Ru/Al_2O_3 (5)	0	0	0	0	0	0	0
PtO_2 Adams	21	25	75	0	0	0	0
Ni Raney	20	0	1	6	75	9	9

On remarque que la plupart des catalyseurs permettent d'hydrogéner le thymol solide. Contrairement à ce que nous avions obtenu dans le cas du tertiobutyl-4 phénol, le support du catalyseur ne semble pas modifier notablement la stéréosélectivité de la réaction. Par contre, il est à peu près général que le carbone constitue un support conduisant à une plus grande réactivité que l'alumine.

Dans les conditions où nous avons opéré, les catalyseurs les plus actifs sont ceux à base de platine et de rhodium. Le catalyseur le mieux adapté à la production de la série la plus recherchée (menthol et néomenthol) est le platine sur carbone. Par contre le ruthénium sur carbone donne principalement les composés « iso ». Le palladium est un catalyseur spécifique d'obtention des cétones ainsi que le platine Adams. Ces conclusions sont en accord avec les résultats donnés dans la littérature ([4], [5]). Enfin, on doit noter qu'il est possible d'hydrogéner le phénol solide à 20°C avec le nickel alors qu'habituellement le nickel n'est pas considéré comme permettant d'hydrogéner les phénols liquides dans ces conditions.

Afin de comparer les résultats obtenus avec le thymol solide à ceux obtenus en solution nous avons choisi des catalyseurs à faible activité. Dans le cas de catalyseurs à forte activité, il n'est pas possible en effet d'effectuer des comparaisons, car on peut être conduit dans tous les cas à un taux de transformation de 100 p. cent. Dans les conditions expérimentales données précédemment (1 bar, 20°C) nous avons donc étudié la réaction avec le palladium sur alumine puis le nickel comme catalyseur. Les solvants habituels d'hydrogénation à basse pression sont l'éthanol, l'éther diéthylique, le dioxane et l'eau; l'éthanol est probablement le plus utilisé [4]. L'absence de résultat avec l'éthanol nous a conduits à utiliser le méthanol, puis un solvant apolaire aprotique le cyclohexane et un solvant aprotique polaire le dichloro-1.2 éthane.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau II pour le palladium sur alumine et dans le tableau III pour le nickel.

TABLEAU II

Hydrogénation en présence de palladium sur alumine à 5 p. cent

Solvant	Concentration en thymol (g/l)	Catalyseur/ thymol proportion pondérale	Taux de transformation (p. cent)	Produits formés (p. cent)	
				Menthone	Iso-menthone
Méthanol	50	1/1	0	0	0
Ethanol	50	1/1	0	0	0
Cyclohexane	50	1/1	56	17	39
Dichloro-1.2 éthane	50	1/1	67	14	53
Sans solvant (état solide)	–	1/1	26	5	21

Il est montré que les alcools méthylique et éthylique constituent des solvants à proscrire pour effectuer de telles réactions, que le catalyseur soit le nickel Raney ou le palladium sur alumine. Il apparaît que les autres catégories de solvants apolaires et polaires aprotiques permettent à l'hydrogénation de s'effectuer. En ce qui concerne l'état solide sa réactivité se situe entre celle des solvants protiques et non protiques.

Ce travail met bien en évidence la possibilité d'hydrogéner certaines substances à l'état solide. De plus l'état solide peut être réactif alors que certaines solutions dans les mêmes conditions ne le sont pas. Compte tenu du fait que peu de contacts sont assurés entre le

TABLEAU III

Hydrogénation en présence de nickel

Solvant	Concentration en thymol (g/l)	Catalyseur/thymol proportion pondérale	Taux de transformation (p. cent)	Produits formés (p. cent)					
				Menthone	Isomenthone	Néomenthol	Néoisomenthol	Menthol	Isomenthol
Méthanol	50	1/1	0	0	0	0	0	0	0
État solide	–	1/1	20	0	0,2	1,2	15	1,8	1,8

catalyseur et les réactifs à l'état solide, les résultats obtenus ne semblent pouvoir s'expliquer que si l'on envisage l'existence d'hydrogène activé à une certaine distance du catalyseur. Une telle hypothèse est en relation directe avec l'effet « spillover » mis en évidence par différents auteurs et dont les principaux résultats ont été analysés récemment [6].

(*) Remise le 2 juin 1980, acceptée après révision le 20 octobre 1980.

[1] M. REPELLIN, R. LAMARTINE, R. PERRIN et G. BERTHOLON, *Comptes rendus*, 284, série C, 1977, p. 109.
[2] M. REPELLIN, R. PERRIN, R. LAMARTINE, G. BERTHOLON et G. PAJONK, *Comptes rendus*. 285, série C, 1977, p. 335.
[3] R. LAMARTINE, G. BERTHOLON, R. PERRIN, M. PERRIN et A. THOZET, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 52, 1979, p. 293.
[4] P. N. RYLANDER, *Catalytic Hydrogenation in Organic Syntheses*, Academic Press, 1979, p. 192.
[5] M. MATSUMOTO, T. SUZUKI et S. SUZUKI, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 72, 1969, p. 881.
[6] G. WEBB, *Comprehensive Chemical Kinetics*, C. H. BAMFORD et C. F. H. TIPPER, éd., Elsevier Scientific Publishing Company, 20, 1978, p. 109.

Groupe de Recherches sur les Phénols, Cristallographie et Chimie des Matériaux, Équipe de Recherches associée au C.N.R.S., n° 600, Université Claude-Bernard, 43, boulevard du 11-Novembre-1918, 69622 Villeurbanne Cedex.

CHIMIE ORGANIQUE : STRUCTURE ET RÉACTIVITÉ. — *Peroxydation de l'oxépanne*. Note (*) de **Claude Filliatre, Bernard Maillard, Claude Manigand, Natalia Pavlovna Tarassova** et **Jean-Jacques Villenave**, présentée par Henri Normant.

Le *t*-butylperoxy-2 oxépanne a été synthétisé en appliquant à l'oxépanne la réaction de peroxydation par le couple hydroperoxyde-sel de cuivre. L'identification des produits secondaires et la réduction de la fraction peroxydique ont montré que la peroxydation se produit sélectivement en α de l'hétéroatome.

Applying the hydroperoxide-copper salt peroxidation reaction to oxepan, 2-tert-butylperoxy-oxepan was obtained. The hydrogenation of the peroxidic moiety, as well as the identification of the by-products, showed that the peroxidation of oxepan occurs, with high selectivity, on the carbon close to the heteroatom.

La réaction de peroxydation consiste à décomposer un hydroperoxyde en solution dans un substrat à hydrogène labile en présence de chlorure cuivreux. Cette méthode de synthèse de peroxydes dissymétriques, décrite pour la première fois par Kharasch [1], a été appliquée à des composés très divers. Pour notre part, nous avons déjà obtenu des peroxydes à partir d'hétérocycles mono et dioxygénés à cinq ou six chaînons [2]. Cependant, il ne semble pas que la réaction ait été envisagée, jusqu'ici, dans le cas d'homologues supérieurs.

La présente Note rapporte les résultats que nous avons obtenus en étudiant la peroxydation de l'hétérocycle saturé à sept chaînons.

Peroxydation de l'oxépanne **1**. — Celui-ci est un produit commercial ($É_{760}=122°C$; $n_D^{20}=1{,}4400$).

La peroxydation est effectuée en chauffant à 70°C, sous atmosphère d'argon, une solution d'hydroperoxyde de *t*-butyle **2** dans un excès d'oxépanne (rapport molaire 1/2) en présence d'une quantité catalytique de CuCl (1 % en mole par rapport à **2**). L'évolution de la réaction est suivie par dosage de l'hydroperoxyde restant suivant la méthode de Wheeler [3].

$$\underset{1}{\text{oxépanne}} + 2\ \underset{2}{(CH_3)_3COOH} \longrightarrow \underset{3}{\text{(oxépanne-2-}OOC(CH_3)_3)} + (CH_3)_3COH + H_2O$$

Il faut environ 12 h pour que le dosage iodométrique indique que l'hydroperoxyde a complètement disparu. Le mélange réactionnel, refroidi, est alors séché sur Na_2SO_4 puis filtré. Le *t*-butanol formé ainsi que le substrat en excès sont éliminés, à température ambiante, par distillation sous pression réduite.

Le résidu constitue le produit brut de peroxydation; sa masse représente 80 % de la quantité théorique du peroxyde attendu mais son spectre infrarouge indique la présence d'impuretés hydroxylées et carbonylées (absorption vers 3 500 et 1 730 cm^{-1}). Une extraction au pentane, dans lequel le peroxyde est nettement plus soluble que ses impuretés, permet de réaliser une première purification. Une chromatographie de la solution dans le pentane, sur alumine neutre (désactivée par 10 % d'eau distillée), permet de séparer une fraction peroxydique exempte d'impureté ($n_D^{20}=1{,}4462$). Le rendement en peroxyde purifié est de 70 % par rapport à l'hydroperoxyde de *t*-butyle mis en jeu.

Identification du peroxyde. — Les hydrogènes labiles des hétérocycles saturés sont, en principe, ceux portés par les carbones en α de l'hétéroatome ce qui permet d'attendre, comme peroxyde, le *t*-butylperoxy-2 oxépanne **3**.

Le spectre de RMN (^1H) de la fraction peroxydique purifiée correspond au produit attendu : solvant : CCl_4; déplacements chimiques : $\delta(10^{-6})$ par rapport au TMS; 1,20 (9 H), s, $(CH_3)_3$; 1,40 à 2,25 (8 H), m, $O-CH_2-(CH_2)_4$; 3,45 à 3,80 (2 H), m, $-O-CH_2$; 4,85 à 5,15 (1 H), t mal résolu, $-CH-OO$.

Cependant, la possibilité de réaction sur d'autres positions du cycle ne peut être éliminée *a priori* et le spectre de RMN ne peut donner la certitude que le peroxyde **3** n'est pas souillé par de faibles quantités de ses isomères. Il était, donc, nécessaire de confirmer l'identification.

Pour cela, nous avons effectué la réduction par l'hydrogène, en présence de nickel de Raney, d'une solution alcoolique de la fraction peroxydique purifiée. Après disparition totale du peroxyde, séparation du catalyseur et élimination du solvant, le produit de réduction a été analysé en chromatographie en phase vapeur (colonne de FFAP à 10 % sur « Chromosorb W »; AW, DMCS; température : 220°C). Seuls deux produits ont été observés et identifiés, par comparaison des temps de rétention avec ceux de produits de référence, à l'hexanediol-1,6 **4** (proportion 80 %) et à l'hexanolide **5** (20 %).

On sait que la réduction des peroxydes conduit, après rupture de la liaison O—O, aux alcools correspondants. Ainsi, on doit s'attendre à ce que la réduction du peroxyde **3** donne le *t*-butanol et l'hydroxy-2 oxépanne **6**. Cependant, ce dernier est un hémiacétal cyclique qui doit se trouver, comme cela a été montré pour des composés homologues ([4], [5]), en équilibre avec l'hydroxy-6 hexanal **7** dont la réduction conduit au diol **4** que nous avons effectivement identifié. L'hydrogénation confirme, ainsi, que la fraction peroxydique est constituée exclusivement de *t*-butylperoxy-2 oxépanne **3**.

Il faut noter que la présence de la lactone **5** doit être attribuée, comme nous allons le confirmer en étudiant les produits secondaires de la peroxydation, à une décomposition du peroxyde **3**.

Produits secondaires de la peroxydation. — Le *t*-butylperoxy-2 oxépanne apparaissant comme le seul peroxyde dans le produit brut de réaction, nous avons cherché à identifier les produits secondaires isolés comme fraction non miscible avec le pentane (10 % environ du produit brut de peroxydation).

Le spectre infrarouge de la fraction non miscible au pentane présentant les bandes caractéristiques de la fonction acide carboxylique, nous avons effectué une neutralisation par NaOH. Nous avons ainsi extrait, par l'intermédiaire de son sel de sodium, *l'acide hydroxy-6 hexanoïque* :

$$HOH_2C-(CH_2)_4-C(O)OH$$

dont l'identification a été confirmée par spectrométrie de RMN (^1H) : solvant : CCl_4; déplacements chimiques : $\delta(10^{-6})$ par rapport au TMS; 1,20 à 1,90 (6 H), m, $HO-CH_2-(CH_2)_3-$; 2,00 à 2,50 (2 H), m, $-CH_2-COOH$; 3,40 à 3,70 (2 H), *t* mal résolu, $-CH_2-OH$; 5,80 (2 H), s large, $-OH$ et $-COOH$ (disparition par addition de D_2O).

Par analyse en chromatographie en phase vapeur (colonne de SE 52 à 10 % sur « Chromosorb W »; AW, DMCS; température : 200°C) de la fraction isolée après séparation de l'acide, nous avons obtenu deux pics correspondant à :

– *l'hydroxy-6 hexanal* **7** identifié par spectrométrie de masse couplée à la chromatographie en phase vapeur.

Principaux pics du spectre de masse en ionisation électronique (70 eV) : 29 (CHO); 31 (CH_2OH); 41 (C_3H_5); 44 (CH_2CHOH); 57 (CH_3CHO); 98 (C_5H_9CHO) :

– *l'hexanolide* **5** identifié par comparaison du temps de rétention avec celui d'un échantillon de référence préparé selon la méthode décrite par Friess [6].

O OOC$(CH_3)_3$ ⟶ $(CH_3)_3CO^{\bullet}$ + O O$^{\bullet}$

3 8

La présence des produits secondaires peut s'expliquer par une décomposition radicalaire du *t*-butylperoxy-2 oxépanne qui donne le radical *t*-butoxyle et le radical oxyle **8**. Par dismutation de ce dernier, l'hexanolide **5** et l'hydroxy-2 oxépanne **6** sont susceptibles de se former. Comme nous l'avons déjà indiqué, l'alcool hétérocyclique est en équilibre avec l'hydroxy-6 hexanal **7**; cette dernière forme a été la seule mise en évidence avec son produit d'oxydation, l'acide hydroxy-6 hexanoïque.

En conclusion, la peroxydation de l'oxépanne par le couple hydroperoxyde de *t*-butyle-chlorure cuivreux conduit à un seul peroxyde, le *t*-butylperoxy-2 oxépanne (rendement en produit pur 70 %). La réaction est sélective sur le sommet 2, aucun produit correspondant à une attaque différente n'ayant été identifié. Le peroxyde est, cependant, accompagné des produits de sa décomposition thermique; aussi est-il nécessaire que les conditions expérimentales mises au point pour la synthèse soient respectées scrupuleusement si l'on ne veut pas abaisser le rendement en peroxyde.

(*) Remise le 15 septembre 1980, acceptée après révision le 29 octobre 1980.

[1] M. S. Kharasch et A. Fono, *J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 72.
[2] C. Filliatre, G. Brigand et R. Lalande, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1971, p. 170.
[3] D. H. Wheeler, *Oil and Soap*, 9, 1938, p. 89.
[4] C. D. Hurd et W. H. Saunders, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 5324.
[5] J. Colonge, L. Cottier et G. Descotes, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1155.
[6] S. L. Friess, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 2571.

C. F., B. M., C. M. et J. J. V. : *Laboratoire de Chimie appliquée, École nationale supérieure de Chimie, 351, cours de la Libération, 33405 Talence Cedex;*

N. P. T. : *Institut Mendeleev, Chimie sous Rayonnement, 9, place Miusskaya, Moscou A. 47, U.R.S.S.*

CHIMIE PHYSIQUE ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE. — *Spectres de vibration des méthanethiols deutériés CD_3SH et CD_3SD.* Note (*) de **Odette Saur, Josette Travert, Jean-Claude Lavalley** et **Martial Chabanel,** présentée par Paul Laffitte.

Les spectres d'absorption infrarouge et de diffusion Raman de CD_3SH et CD_3SD ont été enregistrés et une attribution est proposée.

The gas phase infrared and liquid phase Raman spectra of CD_3SH and CD_3SD have been investigated in the 4000-200 cm^{-1} range. A strong coupling between the three A' modes: methyl rocking, S-H (or S-D) bending and C-S stretching, has been observed. It leads to a large splitting for the A' and A'' methyl rocking modes while the A' and A'' antisymetric methyl stretching and deformation modes are nearly degenerate. An assignment of the fundamental frequencies is proposed.

L'étude par spectroscopie infrarouge de la coadsorption sur alumine de H_2S ou de quelques thiols ([1], [2]) a montré que les spectres d'absorption des espèces données par H_2S ou les thiols sont modifiés par la présence de CO_2 surtout dans la région 1 600-1 200 cm^{-1}. Afin de préciser la nature de l'interaction entre les molécules adsorbées CO_2 et CH_3SH notamment, nous avons dû utiliser les méthanethiols deutériés CD_3SH et CD_3SD. Les

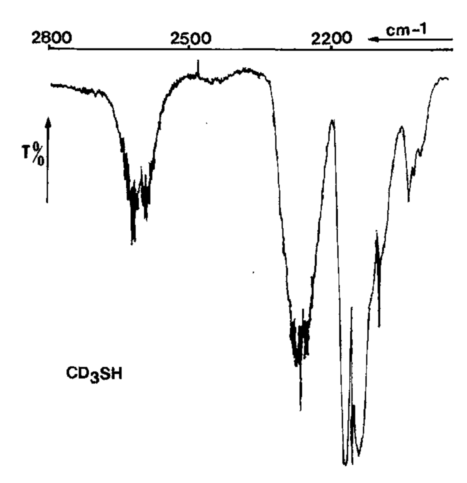


Fig. 1. — Spectre d'absorption infrarouge de CD_3SH gaz, région 2 800-2 000 cm^{-1}

spectres d'absorption infrarouge et de diffusion Raman de ces composés n'ayant fait l'objet d'aucun travail, nous rapportons dans cette note leur étude expérimentale. A partir des résultats de May et Pace [3] relatifs à CH_3SH et CH_3SD, l'analyse des coordonnées normales ([3], [4]) et plus récemment des calculs *ab initio* des constantes de force [5] ont été publiés. Cependant les valeurs des nombres d'ondes des vibrations alors calculées n'ont pu être comparées aux valeurs expérimentales pour CD_3SH et CD_3SD.

Ces composés ont été préparés par action directe de la thiourée et de HBr sur l'alcool deutérié CD_3OH (6), le complexe formé étant hydrolysé par une solution alcaline NaOD dans le cas de CD_3SD.

Dans la région 2 800-2 000 cm^{-1}, les spectres infrarouges de CD_3SH et CD_3SD sont très proches à l'exception de la bande ν(SH); aussi nous ne présentons (*fig.* 1) que le spectre de CD_3SH gaz dans cette région. Les spectres des deux composés dans la région inférieure à

1 500 cm^{-1} sont représentés (*fig.* 2). La vibration due à la torsion du groupement méthyle CD_3, attendue à un nombre d'ondes inférieur à 200 cm^{-1}, n'a pu être observée. Les nombres d'ondes des autres vibrations sont reportés dans le tableau. Nous y avons joint les valeurs données par May et Pace pour CH_3SH et CH_3SD (3).

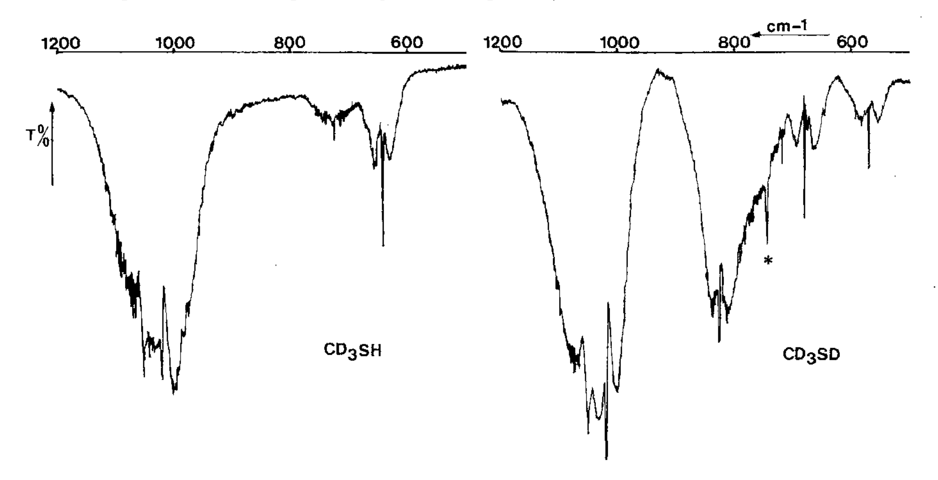


Fig. 2. — Spectres d'absorption infrarouge de CD_3SH et CD_3SD gaz, région 1 200-600 cm^{-1} (* bande due à l'impureté ND_3).

Les modes $\nu'_s(CD_3)$ et $\nu_a(CD_3)$ d'une part, $\delta'_s(CD_3)$ et $\delta_a(CD_3)$ d'autre part, donnent lieu à des bandes très proches du fait de la géométrie de la molécule [7]; la quasi-équivalence des vibrateurs CH avait été mise en évidence par l'étude de CD_2HSH (8). En ce qui concerne les modes ν_6 et ν_{11} $|r(CD_3)|$, comme pour les composés CH_3SH et CH_3SD, on peut s'attendre à une différenciation plus grande du fait du fort couplage entre les trois modes A' ν_6, ν_7 et ν_8. La

TABLEAU I

Nombre d'ondes des vibrations fondamentales de CH_3SH et de ses analogues deutériés
(valeurs pour les composés à l'état gaz)

	CH_3SH ([a])	CH_3SD ([a])	CD_3SH	CD_3SD
ν_1 $\nu'_s CH_3(CD_3)$	≃3 015	≃3 015	≃2 261	≃2 260
ν_2 $\nu_s CH_3(CD_3)$	2 948	2 949	2 150	2 148
ν_3 $\nu SH(SD)$	2 605	1 893	2 605	1 892
ν_4 $\delta'_s CH_3(CD_3)$	≃1 463	≃1 453	≃1 060	≃1 058
ν_5 $\delta_s CH_3(CD_3)$	1 332	1 332	1 022	1 021
ν_6 $r_{//} CH_3(CD_3)$	{ 1 072	1 007	{ 688 ([b])	{ ≃ 822
ν_7 $\delta SH(SD)$	{ 802	623	} 977 ([b])	} 568
ν_8 $\nu(CS)$	710	717	{ 643	{ 679
ν_9 $\nu_a CH_3(CD_3)$	3 012	3 011	2 260	2 260
ν_{10} $\delta_a CH_3(CD_3)$	1 444	1 444	1 051	1 052
ν_{11} $r_\perp CH_3(CD_3)$	956	963	726	717

([a]) D'après (3).
([b]) Valeur du spectre Raman du composé à l'état liquide.

bande de type C à 717 cm^{-1} dans le spectre de CD_3SD est attribuée à ν_{11}; il y correspond, dans le spectre de CD_3SH, un massif de faible intensité vers 720 cm^{-1} avec une bande Q à 726 cm^{-1}. Ces nombres d'ondes, comparés à ceux des modes obtenus pour CH_3SD et CH_3SH donnent un rapport isotopique de 1,32 compatible avec le rapport théorique [9].

Les spectres de diffusion Raman des composés CD_3SH et CD_3SD à l'état liquide présentent trois bandes polarisées à 977, 688 et 650 cm^{-1} et à 821, 675 et 573 cm^{-1} qui peuvent correspondre aux trois vibrations ν_6, ν_7, ν_8 attendues. Dans le spectre infrarouge de CD_3SD, trois bandes de type A/B correspondent à ces fondamentales. Par contre, dans celui de CD_3SH, on n'observe pas de bande correspondant à celles situées à 688 et 977 cm^{-1}; cette dernière peut cependant être confondue avec la bande intense ν_5 liée à $\delta_s(CD_3)$.

L'étude des bandes dues aux harmoniques et combinaisons peut permettre de confirmer l'attribution des vibrations fondamentales. Ainsi les bandes dues aux combinaisons $(\nu_3+\nu_7)$ et $(\nu_3+\nu_6)$ sont relativement intenses dans le spectre de CH_3SH. De même dans CD_3SH on observe vers 3 570 et 3 290 cm^{-1} deux bandes que l'on attribue aux combinaisons (2 605+977) et (2 605+688) cm^{-1} et qui confirment les nombres d'ondes 977 et 688 cm^{-1} des modes ν_7 et ν_6 de CD_3SH. Remarquons également que les bandes dues aux harmoniques des vibrations $\delta(CD_3)$sont intenses et que leur nombre d'ondes (2 095, 2 020 pour CD_3SH; 2 094, 2 018 pour CD_3SD) montre une interaction par résonance de Fermi relativement importante entre ν_2 et $2\nu_5$. Notons que dans le cas de CH_3SH, l'interaction apparaît surtout entre ν_2 et $2\nu_4$ ou $2\nu_{10}$.

La règle du produit de Teller-Redlich permet également de vérifier notre interprétation :

TABLEAU II

Rapport des produits	Symétrie A′		Symétrie A″	
	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.
$\frac{\Pi\nu(CD_3SH)}{\Pi\nu(CH_3SH)}$	$0{,}20_7$	$0{,}21_7$	$0{,}36_7$	$0{,}37_4$
$\frac{\Pi\nu(CD_3SD)}{\Pi\nu(CH_3SD)}$	$0{,}20_6$	$0{,}21_6$	$0{,}34_4$	$0{,}35_1$
$\frac{\Pi\nu(CD_3SD)}{\Pi\nu(CD_3SH)}$	$0{,}52_2$	$0{,}53_0$	–	–

Pour le calcul des rapports des vibrations de symétrie A″ le nombre d'ondes de la vibration ν_{12} a été pris égal aux valeurs calculées [5].

Notons enfin que les écarts entre les valeurs expérimentales des nombres d'ondes des bandes attribuées aux vibrations fondamentales et celles calculées *ab initio* par Schlegel et coll. [5] sont du même ordre de grandeur pour les quatre composés.

(*) Remise le 6 octobre 1980, acceptée le 20 octobre 1980.

[1] J. C. Lavalley, J. Travert, D. Laroche et O. Saur, *Comptes rendus*, 285, série C, 1977, p. 385.
[2] J. C. Lavalley, J. Travert, T. Chevreau, J. Lamotte et O. Saur, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1979, p. 147.
[3] I. W. May et E. L. Pace, *Spectrochim. Acta*, 24 A, 1968, p. 1605.
[4] O. Gebhardt, *Acta Chem. Scand.*, 26, 1972, p. 155.
[5] H. B. Schlegel, S. Wolfe et F. Bernardi, *J. Chem. Phys.*, 67, 1977, p. 4181.

[6] R. L. FRANK et P. V. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 2103.
[7] T. KOJIMA, *J. Phys. Soc. Japan*, 15, 1960, p. 1248.
[8] J. TRAVERT, O. SAUR, A. JANIN et J. C. LAVALLEY, *J. Mol. Struct.*, 33, 1976, p. 265.
[9] S. KRIMM, *J. Chem. Phys.*, 32, 1960, p. 1780.

Laboratoire de Spectrochimie, E.R.A. n° 824.
I.S.M.R.A., Université de Caen 14032 *Caen Cedex*

et *Laboratoire de Spectrochimie des Ions,*
U.E.R. de chimie, Université de Nantes,
38, *boulevard Michelet*, B.P. n° 1044, 44072 *Nantes Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE. – *Étude expérimentale de l'effet d'échange dans les phosphates du Maroc soumis à traitement thermique.* Note (*) de **Ahmed Bouhaous, Michèle Cerutti, Mohamed Ferhat** et **Jean-Gérard Théobald,** présentée par Louis Néel.

Utilisant les données théoriques de la RPE, nous avons déterminé la valeur de l'intégrale d'échange J à partir de la largeur de raie 2 δH et du nombre de centres paramagnétiques N, sur différents échantillons de phosphates soumis à traitement thermique. Cette étude montre que J varie comme le carré de N.

Using classical EPR formulae, we determine the exchange integral J *from the line width* 2 δH *and number of paramagnetic centers* N *in various samples of thermically treated phosphates. Seeking the dependence of* J *on* N, *we find that* J *varies like* N^2.

Les phosphates du Maroc présentent un certain nombre de centres paramagnétiques minéraux à l'état de traces. Ils renferment également des inclusions organiques [1]. Lorsqu'on soumet les échantillons broyés à des traitements thermiques (entre 400 et 1 000°C pendant 6 h), les échantillons scellés sous vide présentent une raie de RPE très intense centrée à $g \simeq 2$, qui est due à la pyrolyse des matières organiques. Suivant une habitude déjà utilisée par d'autres [2], nous appelons HTT cette plus haute température de traitement.

Nous déterminons les largeurs de raie RPE ainsi que la concentration des centres N à l'aide d'un spectromètre fonctionnant dans un champ moyen de 3000 Gs. La mesure de N par comparaison avec un échantillon de référence est légitime car nous avons vérifié que les échantillons suivaient la loi de Curie avec une température de Curie très faible. Le spectromètre donnant la dérivée de l'absorption, N est proportionnel au produit de la hauteur du signal par le carré de la largeur de raie. Les courbes représentant la demi-largeur de raie δH en fonction de la température de traitement présentent d'assez grandes variations.

Il a été démontré depuis longtemps [2] que les substances carbonisées peuvent présenter le phénomène d'échange. Nous avons tenté de déterminer l'intégrale d'échange J dans une série d'échantillons, en admettant que la demi-largeur de raie δH était donnée par la relation d'Anderson [3] :

$$\gamma\,\delta H = \frac{W_p^2}{W_e},$$

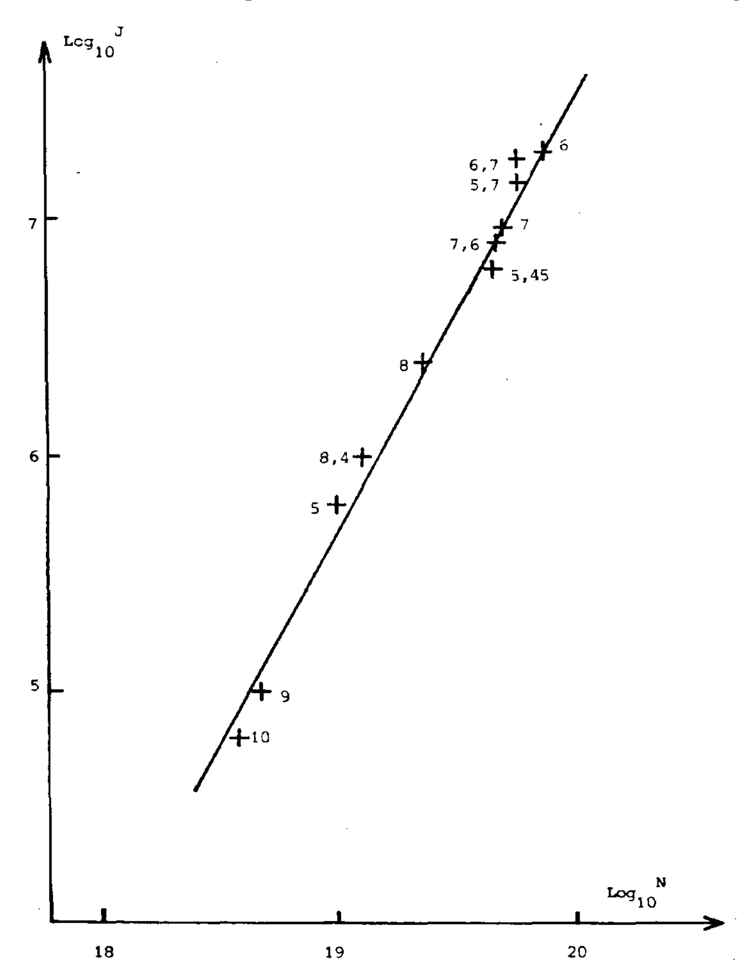
avec $W_e^2 = K' J^2 S(S+1)$; γ, est le rapport gyromagnétique; K', est un facteur de forme; J, l'intégrale d'échange; $S = 1/2$, le spin de l'électron; W_p^2, le second moment dipolaire de la raie.

W_p peut se calculer à partir du nombre de centres paramagnétiques. Faute de pouvoir la mesurer, on supposera la densité des inclusions carbonisées pratiquement constante. Dans d'autres circonstances, on trouve que la densité des carbones ne varie que de quelques pour cent avec la température de traitement. Dans le cas des cokes de polymères [4] par exemple, on trouve des nombres compris entre 1,84 et 1,90. Nous avons déterminé W_p par la relation (3) :

$$W_p^2 = K\gamma^4 \hbar^2 S(S+1) d^{-6}.$$

Dans cette relation, K est un facteur de forme qui dépend du réseau. Faute de renseignements sur la structure des substances carbonisées renfermées par les phosphates, et bien que ce ne soit certainement pas la réalité, nous utiliserons les valeurs de K et K' valables pour le réseau cristallin le plus simple possible, le réseau cubique de paramètre d pour lequel $K = 5,1$,

K' = 2,8 [3]. Les valeurs réelles en diffèrent par un facteur multiplicatif non encore déterminé mais cependant voisin de 1. Nous considérerons que K et K' sont les mêmes pour tous les échantillons. d est déterminé à partir de la concentration en centres paramagnétiques N,



obtenue par la méthode citée plus haut en admettant que $d^{-3} = N \times Cte$. J est alors donné par la relation :

$$J = \frac{K}{K'^{1/2}} \frac{\hbar^2 d^{-6} \gamma^3}{\delta H} \sqrt{S(S+1)}.$$

La relation d'Anderson est valable si $W_p > \gamma\, \delta H$. Les calculs numériques montrent que cette condition est satisfaite par un facteur de l'ordre de 15 dans les plus mauvais des cas. Les résultats obtenus sont rassemblés sur la figure. Les valeurs indiquées à côté de chaque point représentent la température de traitement en centaines de°C.

Sur la courbe 1, log J apparaît comme une fonction linéaire de log N. La pente de la droite (déterminée par la méthode des moindres carrés) étant égale à $1,9 \pm 0,1$, on peut considérer que J est approximativement proportionnel à N^2. Ce résultat est intéressant si l'on tient compte du grand domaine des variations de N (environ un facteur 50).

Bien qu'on dispose de peu de données sur la structure des centres créés par pyrolyse des phosphates, nous avons cherché à situer ce résultat dans un cadre théorique.

Deux hypothèses peuvent être considérées. Dans l'une, les substances organiques carbonisées étant faiblement conductrices, on peut envisager le cas d'électrons de conduction [5]. Ce modèle prévoit une variation de l'énergie d'échange en $N^{1/3}$; à l'évidence, il ne convient pas pour décrire les phénomènes observés. L'autre cas-limite possible est celui d'électrons localisés [2]. Le calcul de l'intégrale d'échange est alors plus compliqué. Les théories les plus récentes s'appliquent généralement à des cas particuliers [6] n'incluant pas les substances étudiées ici. Néanmoins, certains auteurs [7] ont trouvé qu'alors l'énergie d'échange est proportionnelle au carré de la concentration en électrons paramagnétiques.

Le résultat des expériences tendrait donc à établir que les électrons responsables du paramagnétisme des phosphates pyrolysés renfermant des matières organiques correspondent plutôt à des centres localisés. Ce résultat est en accord avec ce que l'on observe dans le cas des carbones « basses température » [8].

(*) Remise le 22 septembre 1980, acceptée après révision le 3 novembre 1980.

[1] A. BOUHAOUSS, *Mémoire de Certificat d'Études approfondies*, Rabat, 1978.

[2] A. PACAULT, *Les Carbones*, Masson, Paris, 1965.

[3] A. ABRAGAM, *Principes du magnétisme nucléaire*, Dunod, Paris, 1961; P. W. ANDERSON et P. R. WEISS, *Rev. Mod. Phys.*, 25, 1953, p. 269.

[4] J. J. KIPLING, J. N. SHERWOOD, P. V. SHOOTER et N. R. THOMPSON, *Carbon*, 1, 1964, p. 321.

[5] A. H. WILSON, *Theory of Metals Cambridge U.P.*, 1965.

[6] A. A. SIDOROV et V. A. GUBANOV, *J. Magnet. Mater. Netherl.*, 5, 1977, p. 1; C. TANASOIU, P. NICOLAU, C. MICLEA et E. VAZARU, *J. Magnet. Mat. Nether*, 3, n° 4, 1976, p. 275.

[7] E. P. WOHLFARTH, *Rev. Mod. Phys.*, 25, 1953, p. 211-219; A. HERPIN, *Théorie du Magnétisme*, Dunod, Paris, 1968.

[8] M. CERUTTI, *Thèse*, Besançon, 1968.

Département de Chimie, Faculté des Sciences de Rabat, Rabat, Maroc;
Laboratoire de Spectroscopie hertzienne et d'Électronique,
Faculté des Sciences, 25030 *Besançon.*

CHIMIE DU SOLIDE. — *Préparation et propriétés de l'oxyfluorure* Sr_2FeO_3F. Note (*) de **Léopold Fournes, Nobukazu Kinomura** et **Francis Menil,** transmise par Paul Hagenmuller.

L'oxyfluorure de fer et de strontium $Sr_2Fe^{III}O_3F$ cristallise avec une structure à couches de type K_2NiF_4. Sa conductivité électrique est caractéristique d'un isolant ($\sigma_{293K} < 10^{-9}\,\Omega^{-1}.cm^{-1}$), en accord avec le degré d'oxydation unique du fer. La valeur élevée de la température de Néel (358 K) implique que les atomes de fluor occupent des positions axiales. Les spectres de résonance Mössbauer montrent que les spins sont orientés perpendiculairement à l'axe cristallographique *c*.

The iron strontium oxide fluoride $Sr_2Fe^{III}O_3F$ has a layer structure of K_2NiF_4 type. It is an insulator ($\sigma_{293K} < 10^{-9}\,\Omega^{-1}.cm^{-1}$), as expected from the unique oxidation state of iron. The high value of the Néel temperature (358 K) implies apical location of fluorine. Mössbauer resonance spectra show that the spins are perpendicular to the crystallographic c axis.

Le mode de préparation, les données structurales et les propriétés électriques de Sr_2FeO_3F ont été annoncés dès 1963 par Galasso et Darby [1]. Plus récemment, Schelleng indiquait que cette phase, de structure K_2NiF_4, devenait antiferromagnétique vers 50 K [2]. Une telle température de Néel s'avérait extrêmement basse, si on la comparait aux valeurs de 373 et 380 K observées pour les composés isostructuraux $CaLaFeO_4$ [3] et $SrLaFeO_4$ [4]. Par ailleurs la semi-conductivité de type *p* déduite des mesures de pouvoir thermoélectrique [1] était difficile également à expliquer. Ces deux observations nous ont amenés à penser que les phases étudiées par les auteurs précédents contenaient une certaine quantité de fer tétravalent due au remplacement partiel du fluor par l'oxygène et ne correspondaient donc pas à la composition stœchiométrique $Sr_2Fe^{III}O_3F$.

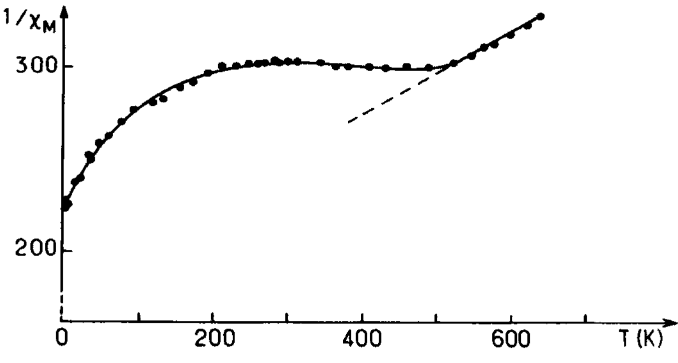


Fig. 1. — Variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique de Sr_2FeO_3F avec la température.

Sr_2FeO_3F est préparé à partir d'un mélange intime de $SrCO_3$, SrF_2 et Fe_2O_3 pris dans le rapport molaire 3 : 1 : 1. Ce mélange est chauffé dans un creuset en platine à 1 200 K sous atmosphère d'argon préalablement désoxygéné sur du fer pulvérulent à 1 000 K. Le produit est broyé et recuit plusieurs fois dans les mêmes conditions. L'échantillon final est constitué d'une poudre de couleur marron. Aucune trace de fer tétravalent n'a été décelée par analyse chimique. En revanche, lorsque le traitement thermique est effectué à l'air, comme celui indiqué par Galasso et Darby [1], on obtient un produit noir de composition $Sr_2Fe^{III}_{0,80}Fe^{IV}_{0,20}O_{3,20}F_{0,80}$ [5].

Le spectre de diffraction X de Sr_2FeO_3F s'indexe à l'aide des paramètres d'une maille quadratique de type K_2NiF_4 : $a=3{,}864\pm0{,}002$ et $c=13{,}17\pm0{,}01$. Toutefois la présence d'un petit nombre de raies de faible intensité est incompatible avec les règles d'extinction du groupe d'espace $I4/mmm$, qui caractérise la structure K_2NiF_4. Les paramètres annoncés par Galasso et Darby [1] sont sensiblement plus petits que les nôtres. Cette contraction traduit également le passage dans le composé de Galasso et Darby d'une partie du fer trivalent à l'état tétravalent.

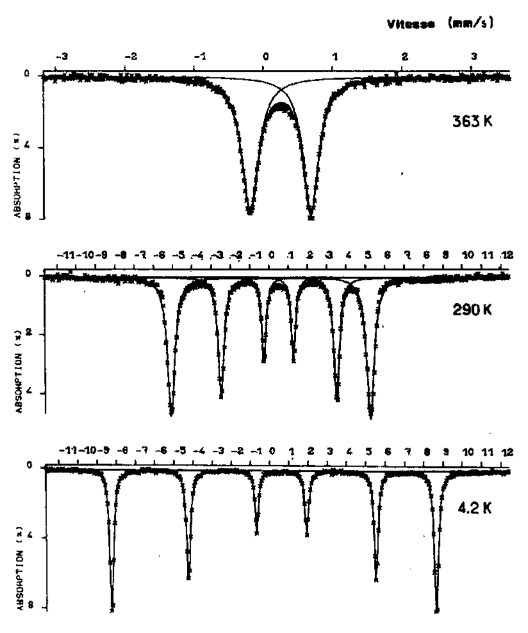


Fig. 2. — Spectres Mössbauer de Sr_2FeO_3F.

La conductivité électrique de Sr_2FeO_3F mesurée à température ambiante est inférieure à $10^{-9}\,\Omega^{-1}.\mathrm{cm}^{-1}$. Sr_2FeO_3F peut donc être considéré comme un isolant, en accord avec la valence unique du fer.

La susceptibilité magnétique de Sr_2FeO_3F a été mesurée de 4,2 à 650 K à l'aide d'une balance de Faraday. La variation avec la température de l'inverse de la susceptibilité est représentée à la figure 1. Cette courbe montre un minimum très aplati vers 480 K, caractéristique d'un antiferromagnétisme bidimensionnel. De 530 à 650 K, Sr_2FeO_3F semble suivre une loi du type Curie-Weiss. Au-dessus de 650 K la phase se décompose. La température de Curie paramagnétique et la constante de Curie sont égales respectivement à -850 ± 150 K et $4{,}6\pm0{,}4$. L'imprécision relative de ces valeurs est due à l'étroitesse du domaine linéaire utilisé pour leur détermination.

La température de Néel pour un composé bidimensionnel est toujours inférieure à la température correspondant au minimum de la courbe $\chi^{-1}=f(T)$. Dans le cas de Sr_2FeO_3F, on peut l'estimer comprise entre 325 et 450 K. La valeur déterminée par spectroscopie Mössbauer ($T_N=358\pm1$ K) se situe effectivement dans ces limites. La température d'ordre de Sr_2FeO_3F est à rapprocher de celles de deux composés de même type structural, $CaLaFeO_4$

et $SrLaFeO_4$, égales respectivement à 373 et 380 K ([3], [4]). Dans les phases de type K_2NiF_4, la température de Néel est liée essentiellement aux couplages bidimensionnels. Pour des coordinats et des cations $3d$ identiques, elle dépend des distances interatomiques dans les couches, les distances entre couches étant pratiquement sans influence [6]. Si les atomes d'oxygène et de fluor étaient distribués statistiquement sur tous les sites anioniques du réseau de Sr_2FeO_3F, une position anionique sur quatre serait occupée par du fluor dans les plans (001) et (002). Comme les distances intracouches sont très proches dans les composés Sr_2FeO_3F, $CaLaFeO_4$ et $SrLaFeO_4$ ($a=3{,}86$ Å, 3,81 Å [3] et 3,88 Å [4] respectivement), la substitution partielle de l'oxygène par le fluor dans les interactions de superéchange $e_g-p\sigma-e_g$ et $t_{2g}-p\pi-t_{2g}$ devrait entraîner une température de Néel beaucoup plus basse que celle observée. Nous pouvons déduire de ce résultat que les ions fluor se situent essentiellement dans les positions axiales des octaèdres. Galasso et Darby [1] étaient arrivés à la même conclusion en s'appuyant sur la valeur particulièrement élevée du rapport c/a.

TABLEAU

Paramètres Mössbauer de Sr_2FeO_3F

T(K)	δ(mm.s^{-1}) ±0,01 ([a])	Δ(mm.s^{-1}) ([b])	H(T) ±0,3 ([c])	Γ(mm.s^{-1}) ±0,01 ([d])
363	0,25	0,88±0,01		0,28
290	0,29	+0,86±0,05	31,2	0,47
77	0,41	+0,87±0,05	49,7	0,27
4,2	0,42	+0,90±0,05	52,0	0,25

([a]) Déplacement isomérique relatif au fer élémentaire à température ambiante.
([b]) Éclatement quadrupolaire. A 363 K, seule la valeur absolue a été déterminée.
([c]) Champ hyperfin.
([d]) Largeur de raie à mi-hauteur. Au-dessous de T_N les valeurs correspondent aux raies extérieures du sextuplet.

Les spectres de résonance Mössbauer de Sr_2FeO_3F au-dessus et au-dessous de la température de Néel sont représentés à la figure 2. Ces spectres ne laissent apparaître aucune absorption relative à la présence de fer tétravalent, en accord avec l'analyse chimique. Les paramètres correspondants sont caractéristiques du fer trivalent à spin fort (tableau). Les valeurs du déplacement chimique sont sensiblement plus faibles que celles habituellement observées pour la coordinence octaédrique du fer dans les oxydes. Cette diminution est vraisemblablement liée à l'élongation des octaèdres suivant l'axe c, le polyèdre de coordination étant en fait intermédiaire entre un octaèdre et un plan carré. La diminution du déplacement chimique avec l'indice de coordination est bien connue, elle a été mise en évidence dans de nombreux oxydes tels que les grenats [7] ou les composés de type brownmillérite [8].

L'orientation des spins peut se déduire de la différence des espacements entre les raies 1-2 et 5-6 des sextuplets en supposant une symétrie axiale du gradient de champ électrique et l'axe principal z parallèle à l'axe c. Ces deux hypothèses semblent tout à fait plausibles, étant donné les caractéristiques structurales (élongation de l'octaèdre suivant c et position axiale du fluor). Le calcul conduit à deux valeurs possibles pour l'angle θ que forme l'axe principal z avec la direction des spins : $\sim 35°$ pour une interaction quadrupolaire négative et $\sim 90°$ pour une interaction positive. La première valeur ne saurait correspondre à aucune réalité physique. De plus, un simple calcul de charges ponctuelles aboutit à une interaction

quadrupolaire positive pour une élongation de l'octaèdre ou pour une diminution de la charge des coordinats en position axiale. En conséquence, la seule solution plausible correspond à $\theta = 90°$, ce qui équivaut à une orientation des spins dans les plans (001) et (002).

L'étroitesse des raies du spectre à 4,2 K suggère que tous les ions Fe^{3+} possèdent le même type d'environnement. Cette remarque implique que tous les octaèdres ont une composition FeO_5F avec l'atome de fluor en position axiale. Un ordre complet entre ions fluor et oxygène peut également être envisagé, ce qui pourrait expliquer les petites raies supplémentaires observées sur le diffractogramme X.

(*) Remise le 27 octobre 1980, acceptée le 3 novembre 1980.

[1] F. Galasso et W. Darby, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 1451.

[2] J. H. Schelleng, *A.I.P. Conference Proceedings*, 10, 1972, p. 1054, publié en 1973.

[3] J. Fava, M. Danot, M. Trut Dinh, A. Daoudi et G. Le Flem, *Solid State Commun.*, 22, 1977, p. 733.

[4] J. L. Soubeyroux, P. Courbin, L. Fournes, D. Fruchart et G. Le Flem, *J. Solid State Chem.*, 31, 1980, p. 313.

[5] F. Menil, N. Kinomura, L. Fournes, J. Portier et P. Hagenmuller, transmis à *Phys. Stat. Sol.*

[6] P. Courbin, *Thèse de Docteur-Ingénieur*, Université de Bordeaux-I, 1978.

[7] W. J. Nicholson et G. Burns, *Phys. Rev.*, 133 A, 1964, p. 1568.

[8] J. C. Grenier, F. Menil, M. Pouchard et P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, 13, 1978, p. 329.

L. F. et F. M. : *Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux-I*, 351, *cours de la Libération*, 33405 *Talence Cedex*;

N. K. : *I.S.I.R., Osaka University, Yamadakami, Suita, Osaka* 565, *Japon.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude cristallographique des phosphites de métaux monovalents.* Note (*) de **Mohamed Rafiq** et **Jean Durand,** transmise par Paul Hagenmuller.

Préparation et étude cristallochimique des composés $M^I_2PO_3H, x\,H_2O$ avec :

$M = Li$ ou NH_4 et $x = 1$ ou 0,

$M = Na$ et $x = 5$ *ou* 0,

$M = K, Rb, Cs, Tl$ et $x = 0$.

Les résultats sont comparés à ceux obtenus pour les monofluorophosphates et sulfites homologues.

Preparation and crystallographic study of $M^I_2PO_3H, x\,H_2O$ with:

$M = Li$ or NH_4 and $x = 1$ or 0,

$M = Na$ and $x = 5$ or 0,

$M = K, Rb, Cs, Tl$ and $x = 0$.

The results are compared with those of monofluorophosphates and sulfite compounds.

Selon la théorie de Bergman [1] l'introduction dans un cristal d'un anion de basse symétrie peut induire des structures non centro-symétriques pouvant avoir des propriétés optiques importantes pour la génération du second harmonique. Ainsi $MgPO_3H, 6\,H_2O$ annoncé dans une précédente Note [2] a un rendement harmonique 20 fois plus important que celui du quartz.

Alors que les phosphites des métaux alcalino-terreux sont bien connus [2], ceux de cations monovalents (métaux alcalins et dérivés) n'avaient fait l'objet d'aucune étude systématique excepté la structure ponctuelle de $Na_2PO_3H, 5\,H_2O$ [3], dont la non centro-symétrie a été mise en évidence.

Les phosphites à deux cations alcalins se préparent à température ambiante en utilisant comme produit de départ l'acide phosphoreux. A une mole d'acide nous ajoutons deux moles de base (si le cation M est Li, Na, K et NH_4) ou une mole de carbonate (si M = Rb, Cs et Tl).

Alors que K_2PO_3H, Rb_2PO_3H et Cs_2PO_3H sont hygroscopiques, les phosphites de lithium et de thallium sont peu solubles dans l'eau.

Sont obtenus directement à l'état anhydre les composés pour lesquels M = K, Rb, Cs et Tl les autres sont respectivement : Li_2PO_3H, H_2O, $Na_2PO_3H, 5\,H_2O$ et $(NH_4)_2PO_3H, H_2O$.

Les dosages des éléments constitutifs confirment les formules avancées (tableau I).

TABLEAU 1

Dosage des éléments H, P et N dans $M^I_2PO_3H, x\,H_2O$.

	% Théoriques			% Observés		
Formules	H	P	N	H	P	N
Li_2PO_3H, H_2O	2,67	27,70	–	2,67	27,66	–
$Na_2PO_3H, 5\,H_2O$	5,09	14,35	–	5,13	14,31	–
K_2PO_3H	0,63	19,62	–	0,68	19,80	–
Rb_2PO_3H	0,40	12,35	–	0,43	12,40	–
Cs_2PO_3H	0,29	8,96	–	0,60	8,42	–
Tl_2PO_3H	0,20	6,34	–	0,14	6,35	–
$(NH_4)_2PO_3H, H_2O$	8,20	23,13	20,89	8,16	22,90	20,79

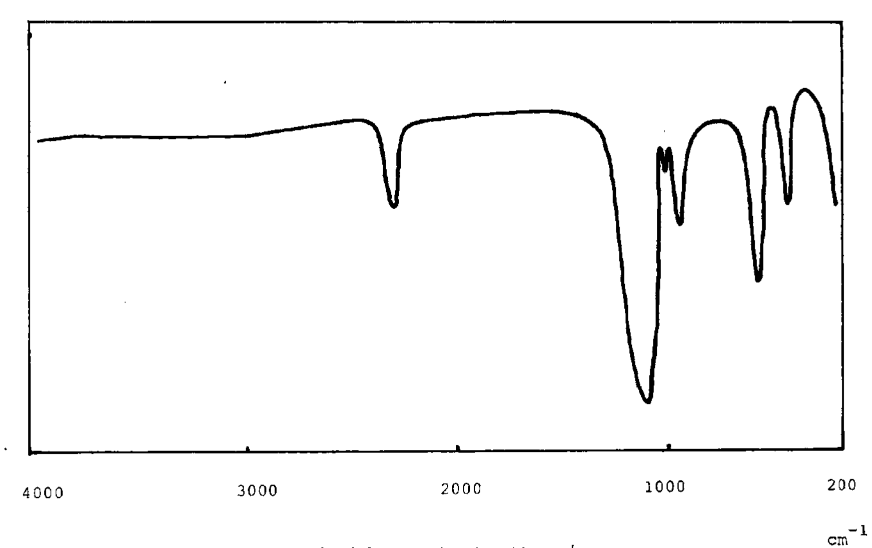
Les spectres d'absorption infrarouge à l'état solide caractérisent l'anion PO_3H^{2-} [4]. Le tableau II donne les attributions en symétrie C_{3v}, pour l'ion PO_3H^{2-} et la figure donne l'allure du spectre enregistré.

Les positions des bandes d'absorption sont indiquées en fonction du cation M.

TABLEAU II

Ion PO_3H^{2-} : bandes d'absorption infrarouge et attributions en symétrie C_{3v}.

Bandes d'absorption (cm^{-1}) (en fonction du cation)	Attributions pour l'anion PO_3H^{2-}
2 300 à 2 380 (f)	A_1 (P—H)
1 100 à 1 150 (TF)	E(PO_3)
1 000 à 1 010 (TF)	E(P—H)
980 à 995 (F)	A_1 (PO_3)
570 à 585 (F)	A_1 (PO_3)
460 à 480 (F)	E(PO_3)



Spectre d'absorption infrarouge des phosphites $M^I_2PO_3H$, $x H_2O$.

La diffraction X sur monocristal a permis de déterminer pour chaque composé le système cristallographique, le groupe d'espace ainsi que les paramètres. Ces dernières valeurs ont été affinées à l'aide des données des spectres de poudre enregistrés avec une précision de $\pm 1/100°$; les résultats sont donnés aux tableaux III (pour les sels hydratés) et IV (pour les sels anhydres).

Nous remarquons que :

— Li_2PO_3H, H_2O et Li_2SO_3, H_2O sont isotypes; le monofluorophosphate homologue n'est pas connu;

TABLEAU III

Données cristallographiques relatives aux phosphites hydratés $M^I_2PO_3H, x H_2O$.
Comparaison avec les sulfites et monofluorophosphates homologués.

	Li_2PO_3H, H_2O	Li_2SO_3, H_2O	$Na_2PO_3H, 5 H_2O$	$(NH_4)_2SO_3, H_2O$	$(NH_4)_2PO_3H, H_2O$	$(NH_4)_2PO_3F, H_2O$
Système	Monoclinique		Orthorhombique	Monoclinique		
Groupe d'espace	C2, Cm ou C2/m		Pmm2₁ → $Pmm2_1$	P2₁/c → $P2_1/c$		
a(Å)	5,230 (4)	18,544 (9)	7,17 (1)	6,340 (3)	6,310 (3)	6,308 (5)
b(Å)	8,940 (7)	4,804 (5)	6,36 (1)	8,068 (4)	8,200 (4)	8,317 (5)
c(Å)	17,93 (2)	8,172 (6)	9,01 (2)	12,340 (6)	12,708 (6)	12,758 (5)
β(°)	100,8 (1)	97,86 (5)	–	97,79 (5)	100,0 (1)	98,40 (5)
V(Å³)	827,3 (8)	721,1 (6)	413,6 (2)	625,4 (8)	647,5 (6)	662,2 (5)
ρ_{obs}(g/cm³)	1,80 (1)	–	1,67 (1)	–	1,37 (1)	1,525 (6)
ρ_{cal}(g/cm³)	1,794 (4)	2,063 (6)	1,68 (1)	1,416 (9)	1,375 (9)	1,527 (9)
Z	8	8	2	4	4	4

TABLEAU IV

Données cristallographiques relatives aux phosphites anhydres.

	K_2PO_3H	Rb_2PO_3H	Cs_2PO_3H	Tl_2PO_3H	$(NH_4)_2PO_3H$	$(NH_4)_2PO_3F$ [6]
Système	Hexagonal			Hexagonal	Orthorhombique	
Groupe d'espace	Sans extinction			Sans extinction	Pnma	
a(Å)	20,550 (9)	21,206 (9)	22,09 (9)	10,52 (6)	7,920 (4)	7,947 (5)
b (Å)	–	–	–	–	6,085 (3)	6,040 (5)
c(Å)	7,320 (4)	7,830 (4)	7,685 (4)	7,70 (5)	11,366 (6)	11,35 (5)
β (°)	–	–	–	–	–	–
V(Å³)	2 677,8 (9)	3 050,9 (9)	3 236,0 (9)	739,2 (6)	547,8 (5)	544,9 (5)
ρ_{obs}(g/cm³)	2,367 (1)	–	–	6,50 (3)	–	–
ρ_{cal}(g/cm³)	2,360 (8)	3,870 (9)	4,25 (1)	6,57 (2)	1,406 (9)	1,633 (9)
Z	24	24	24	6	4	4

— $(NH_4)_2PO_3H$, H_2O est isotype du monofluorophosphate et du sulfite homologues;

— les sels anhydres $(NH_4)_2PO_3H$ et $(NH_4)_2PO_3F$ sont aussi isotypes entre eux (le sulfite d'ammonium se décompose avant la formation de l'anhydre);

— les phosphites de potassium, rubidium et césium sont isotypes entre eux et de structure non centrosymétrique;

— la structure de Tl_2PO_3H est une déformation de celle de Rb_2PO_3H par réduction de moitié du paramètre a.

Les décompositions thermiques des phosphites anhydres à l'air mènent aux pyrophosphates $M_4P_2O_7$ (sauf pour $M = NH_4$ où en cours de pyrolyse un dégagement de NH_3 a été mise en évidence).

Partant des sels hydratés, nous avons pu isoler les sels anhydres : Li_2PO_3H, Na_2PO_3H et $(NH_4)_2PO_3H$. Les températures de début de déshydratation étaient respectivement 80, 40 et 23°C; les domaines d'existence thermiques étaient respectivement : de 130 à 320, de 150 à 300 et de 40 à 90°C pour les phases obtenues.

Le phosphite d'ammonium anhydre est isotype du monofluorophosphate correspondant. Nous n'avons pu définir les paramètres cristallographiques de Li_2PO_3H et Na_2PO_3H par manque de monocristaux. Leur diagrammes de poudres sont les suivants :

Li_2PO_3H. — 6,781 (80); 4,434 (25); 4,327 (40); 4,090 (10); 3,929 (10); 3,359 (100); 2,533 (40); 2,458 (10); 2,230 (15); 1,938 (8).

Na_2PO_3H. — 5,673 (15); 5,055 (5); 4,565 (4); 4,425 (15); 4,098 (8); 3,981 (20); 3,819 (50); 3,734 (20); 3,486 (100); 3,109 (18); 2,931 (4); 2,828 (90); 2,768 (15); 2,727 (60); 2,671 (21); 2,575 (18); 2,526 (98); 2,446 (5); 2,365 (85); 3,327 (2); 2,290 (2); 2,266 (2); 2,163 (2); 1,988 (30); 1,950 (3); 1,908 (3); 1,863 (3).

Les tests de génération du second harmonique ont montré que cette famille de matériaux présentait selon la théorie de Bergman [1], un grand nombre de structures non centrosymétriques. Le rendement de conversion est de 5 à 10 fois celui du quartz.

L'étude systématique comparée des phosphites et des monofluorophosphates alcalins met en évidence le rôle joué par H ou F dans l'arrangement créé autour de l'anion tétraédrique. Un nombre plus important de structures non centrosymétriques existe pour PO_3H^{2-} que pour PO_3F^{2-}.

Ce travail se poursuit par l'étude des sels mixtes LiM^IPO_3H, $x\,H_2O$ [7].

(*) Remise le 17 novembre 1980.

[1] J. G. Bergman, G. D. Boyd, A. Ashkin et S. K. Kurtz, *J. Appl. Phys.*, 10, (7), 1969, p. 2860.
[2] M. Rafiq, J. Durand et L. Cot, *Comptes rendus*, 288, série C, 1979, p. 411.
[3] R. M. Colton et D. E. Henm, *J. Chem. Soc. A.*, 1971, p. 1207.
[4] D. E. C. Corbridge et E. J. Lowe, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 493.
[5] C. Archer, J. Durand, L. Cot et J. L. Galigne, *Can. J. Chem.*, 57, (8), 1979, p. 899.
[6] W. Granier, J. Durand et L. Cot, *Rev. Chim. min.*, 12, 1975, p. 147.
[7] M. Rafiq, J. Durand et L. Cot, *Rev. Chim. min.* (à paraître).

Laboratoire de Chimie minérale appliquée, Chimie des Matériaux, Équipe de l'E.R.A. 314, *École nationale supérieure de Chimie,* 8, *rue de l'École-Normale*, 34075 *Montpellier Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE MOLÉCULAIRE. — *Sur quelques nouveaux phosphate-tellurates et arséniate-tellurates. Synthèses et données cristallographiques.* Note (*) de **André Durif** et **Marie-Thérèse Averbuch-Pouchot,** présentée par Erwin-Félix Bertaut.

On décrit les préparations chimiques et les principales caractéristiques cristallographiques de deux nouveaux phosphate-tellurates :

$Te(OH)_6.Na_2HPO_4.NaH_2PO_4$,
$Te(OH)_6.Ag_2HPO_4.AgH_2PO_4$,

et de deux nouveaux arséniate-tellurates :

$Te(OH)_6.Na_2HAsO_4.NaH_2AsO_4$,
$Te(OH)_6.Ag_2HAsO_4.AgH_2AsO_4$.

Ces quatre nouveaux sels sont isotypes.

We describe chemical preparations and give crystal data for two new phosphate-tellurates:

$Te(OH)_6.Na_2HPO_4.NaH_2PO_4$,
$Te(OH)_6.Ag_2HPO_4.AgH_2PO_4$,

and two new arseniate-tellurates:

$Te(OH)_6.Na_2HAsO_4.NaH_2AsO_4$,
$Te(OH)_6.Ag_2HAsO_4.AgH_2AsO_4$.

These four salts are isotypic.

INTRODUCTION. — De nombreux phosphate-tellurates et arséniate-tellurates d'alcalins ont été décrits par les auteurs ([1] à [6]). Les structures cristallines de ces sels montrent toujours la coexistence de groupements TeO_6 et PO_4 (ou AsO_4) indépendants.

Nous décrivons dans ce travail les préparations chimiques et les principales caractéristiques cristallographiques de quatre nouveaux composés de ce type : deux phosphate-tellurates :

$$Te(OH)_6.Na_2HPO_4.NaH_2PO_4,$$
$$Te(OH)_6.Ag_2HPO_4.AgH_2PO_4,$$

et deux arséniates-tellurates :

$$Te(OH)_6.Na_2HAsO_4.NaH_2AsO_4,$$
$$Te(OH)_6.Ag_2HAsO_4.AgH_2AsO_4.$$

Ces quatre composés sont isotypes.

PRÉPARATIONS CHIMIQUES.

A. $Te(OH)_6.Na_2HPO_4.NaH_2PO_4$; $Te(OH)_6.Na_2HAsO_4.NaH_2AsO_4$. — Dans une solution d'un mélange d'acide arsenique (ou phosphorique) et d'acide tellurique dans le rapport As (P)/Te = 2 on ajoute lentement une solution de soude jusqu'à obtenir le rapport Te/As (P)/Na = 1/2/2. La solution est portée quelques minutes à l'ébullition puis abandonnée à température ambiante. Au bout de quelques jours apparaissent des cristaux d'un phosphate-tellurate de sodium déjà décrit : $Te(OH)_6.Na_2HPO_4$ qui se présentent sous la forme de bipyramides hexagonales [3]. Après filtration de cette espèce on observe dans la solution l'apparition de plaquettes hexagonales épaisses de $Te(OH)_6.Na_2HPO_4.NaH_2PO_4$ ou de l'arséniate correspondant.

B. *Te* $(OH)_6.Ag_2HPO_4.AgH_2PO_4$; *Te* $(OH)_6.Ag_2HAsO_4.AgH_2AsO_4$. — On dissout 4,5 g d'acide tellurique dans 15 cm^3 d'acide orthophosphorique concentré (85 %). La liqueur ainsi obtenue est portée à 60°C environ, puis saturée en carbonate d'argent. Après filtration on abandonne le filtrat à température ambiante. Après quelques jours apparaissent des cristaux de Te $(OH)_6.2\,Ag_2HPO_4$ [6]. Après filtration de cette espèce, une deuxième cristallisation se produit au bout de quelques jours, constituée essentiellement de Te $(OH)_6.Ag_2HPO_4.AgH_2PO_4$ sous forme de plaquettes hexagonales épaisses. La préparation de l'arséniate est en tous points similaire : l'acide arsénique utilisé étant l'acide commercial « technique ».

TABLEAU I

Paramètres de réseau et principales caractéristiques des phosphate-tellurates et arséniato-tellurates du type Te $(OH)_6.M_2HXO_4.MH_2XO_4$ *pour* $M=Na$, *Ag et* $X=P$, *As*.

Formules	Mailles		Groupe spatial	Z	D_x	Vm (Å^3)
	a	*b*				
Te $(OH)_6.Na_2HPO_4.NaH_2PO_4$....	7,868(3)	10,85 (1)	$P6_322$	2	2,81	581,7
Te $(OH)_6.Na_2HAsO_4.NaH_2AsO_4$..	7,991(3)	11,15 (1)	$P6_322$	2	3,12	616,6
Te $(OH)_6.Ag_2HPO_4.AgH_2PO_4$....	7,882(3)	11,168(8)	$P6_322$	2	4,12	600,9
Te $(OH)_6.Ag_2HAsO_4.AgH_2AsO_4$...	8,016(3)	11,396(8)	$P6_322$	2	4,37	634,3

ÉTUDE CRISTALLOCHIMIQUE. — L'étude par la méthode de Weissenberg des cristaux obtenus montre que ces quatre sels sont isotypes. Le tableau 1 rassemble leurs paramètres de maille et leurs principales caractéristiques cristallines.

Les tableaux II, III, IV et V donnent les dépouillements des diagrammes de poudre de ces quatre composés. Ces diagrammes de diffraction ont été effectués à l'aide d'un diffractomètre « Philips Norelco » opérant à la longueur d'onde du cuivre $K_{\alpha 1\,\alpha 2}$ avec une vitesse de balayage de $1/8^0\,(\theta)$/mn. Les intensités données sont les hauteurs des pics au-dessus du fond continu. Les valeurs des paramètres de réseau reportés dans le tableau I ont été obtenues

TABLEAU II

Diagramme de poudre de Te $(OH)_6.Na_2HPO_4.NaH_2PO_4$

h k l	d_{cal}	d_{obs}	I_{obs}	*h k l*	d_{cal}	d_{obs}	I_{obs}
1 0 0	6,81	6,82	26	1 1 3	2,662	2,661	12
1 0 1	5,77	–	–	2 1 0	2,575	–	–
0 0 2	5,42	5,43	7	1 0 4	2,520	–	–
1 0 2	4,24	4,24	100	2 1 1	2,506	2,506	9
1 1 0	3,934	3,934	77	2 0 3	2,480	–	–
1 1 1	3,698	–	–	2 1 2	2,326	2,327	24
2 0 0	3,407	3,406	16	3 0 0	2,271	2,270	8
2 0 1	3,250	–	–	1 1 4	2,233	2,233	7
1 0 3	3,194	3,198	11	3 0 1	2,223	–	–
1 1 2	3,184	–	–	2 0 4	2,122	2,121	16
2 0 2	2,885	2,883	33	2 1 3	2,098 }	2,096	11
0 0 4	2,712	2,709	13	3 0 2	2,095 }		

TABLEAU III

Diagramme de poudre de $Te(OH)_6.Na_2HAsO_4.NaH_2AsO_4$

h k l	d_{cal}	d_{obs}	I_{obs}	h k l	d_{cal}	d_{obs}	I_{obs}
1 0 0	6,92	6,90	4	2 1 0	2,616	–	–
1 0 1	5,88	–	–	1 0 4	2,585	–	–
0 0 2	5,57	–	–	2 1 1	2,546	2,549	5
1 0 2	4,34	4,34	66	2 0 3	2,532	–	–
1 1 0	4,00	3,99	100	2 1 2	2,368	2,369	50
1 1 1	3,761	–	–	3 0 0	2,307	2,309	7
2 0 0	3,460	3,457	6	1 1 4	2,286	2,286	9
2 0 1	3,305	–	–	3 0 1	2,259	2,259	1
1 0 3	3,274	3,275	7	2 0 4	2,170	2,171	2
1 1 2	3,247	–	–	2 1 3	2,139	2,139	2
2 0 2	2,940	2,941	36	3 0 2	2,131	–	–
0 0 4	2,787	2,786	3	1 0 5	2,122	2,122	2
1 1 3	2,721	2,722	1				

TABLEAU IV

Diagramme de poudre de $Te(OH)_6.Ag_2HPO_4.AgH_2PO_4$

h k l	d_{cal}	d_{obs}	I_{obs}	h k l	d_{cal}	d_{obs}	I_{obs}
1 0 0	6,83	–	–	1 0 4	2,584	2,582	4
1 0 1	5,82	5,84	18	2 1 0	2,580		
0 0 2	5,58	5,59	92	2 0 3	2,516	2,513	19
1 0 2	4,32	4,33	21	2 1 1	2,514		
1 1 0	3,941	3,940	20	2 1 2	2,342	2,341	4
1 1 1	3,716	–	–	1 1 4	2,278	2,277	3
2 0 0	3,413	3,414	100	3 0 0	2,275		
1 0 3	3,268	3,270	22	3 0 1	2,230	2,230	22
2 0 1	3,264	–	–	2 0 4	2,161	2,162	44
1 1 2	3,220	3,220	4	1 0 5	2,123	2,121	37
2 0 2	2,912	2,915	94	2 1 3	2,121		
0 0 4	2,792	2,794	31	3 0 2	2,107	–	–
1 1 3	2,706	2,706	2	2 2 0	1,971	1,970	36

TABLEAU V

Diagramme de poudre de $Te(OH)_6.Ag_2HAsO_4.AgH_2AsO_4$

h k l	d_{cal}	d_{obs}	I_{obs}	h k l	d_{cal}	d_{obs}	I_{obs}
1 0 0	6,94	6,92	4	1 0 4	2,636	2,636	3
1 0 1	5,93	5,91	7	2 1 0	2,624	2,625	3
0 0 2	5,70	5,70	16	2 0 3	2,562	–	–
1 0 2	4,40	4,40	36	2 1 1	2,557	2,557	9
1 1 0	4,01	4,01	21	2 1 2	2,383	2,383	5
1 1 1	3,781	–	–	1 1 4	2,322	2,321	4
2 0 0	3,471	3,470	33	3 0 0	2,314	–	–
1 0 3	3,332	3,331	14	3 0 1	2,268	2,269	6
2 0 1	3,321	–	–	2 0 4	2,202	2,204	18
1 1 2	3,278	3,278	8	1 0 5	2,166	2,166	4
2 0 2	2,964	2,965	100	2 1 3	2,159	2,160	8
0 0 4	2,849	2,849	8	3 0 2	2,144	2,144	3
1 1 3	2,757	2,759	1	2 2 0	2,004	2,005	20

après affinement par une méthode de moindres carrés des valeurs angulaires recueillies à partir de ces diagrammes.

La structure cristalline de cette classe de composés hexagonaux a été résolue par l'un des auteurs [5] à l'aide du phosphate-tellurate de sodium Te $(OH)_6.Na_2HPO_4.NaH_2PO_4$.

(*) Remise le 17 novembre 1980.

[1] M. T. Averbuch-Pouchot et A. Durif, *Comptes rendus*, 289, série C, 1979, p. 101.
[2] M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durif et J. C. Guitel, *Mat. Res. Bull.*, 15, 1980, p. 387-395.
[3] A. Durif, M. T. Averbuch-Pouchot et J. C. Guitel, *Acta Cryst.*, B35, 1979, p. 1444-1447.
[4] M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durif et J. C. Guitel, *Mat. Res. Bull.*, 14, 1979, p. 1219-1223.
[5] M. T. Averbuch-Pouchot, *Acta Cryst.*, 1980 (à paraître).
[6] A. Durif et M. T. Averbuch-Pouchot, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 1980 (à paraître).

Laboratoire de Cristallographie, C.N.R.S., 166 X, 38042 *Grenoble Cedex.*

CHIMIE PHYSIQUE ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE. — *Influence de l'oxygène sur les arborescences d'eau dans le polyéthylène.* Note (*) de **Claudine Meyer** et **Jean César Filippini,** transmise par Noël Félici.

Les auteurs prouvent par des mesures de longueurs d'arborescences que l'oxygène joue un rôle important dans l'amorçage et la propagation des arborescences d'eau.

It is shown by measurements of tree lengths that oxygen plays an important part in the initiation and propagation of water trees.

INTRODUCTION. — Les câbles haute-tension utilisés pour le transport de l'énergie électrique sont de plus en plus couramment isolés au polyéthylène. L'utilisation grandissante de ce matériau dans des conditions de gradient de tension de plus en plus sévères soulève le problème d'une forme de dégradation du polyéthylène due à la présence simultanée d'un champ électrique élevé et de traces d'eau. Cette dégradation se présente sous l'aspect d'arborescences qui sont appelées arborescences d'eau ou arborescences électrochimiques.

De nombreux mécanismes, d'origine thermique, chimique ou mécanique, ont été proposés pour expliquer l'amorçage et la propagation des arborescences d'eau. Dans une étude antérieure, nous avons montré qu'aucune de ces hypothèses n'est pleinement satisfaisante [1] et nous avons proposé d'expliquer la propagation des arborescences d'eau par un mécanisme de fracture sous l'action d'une force électrique locale en présence d'un environnement actif [2], phénomène analogue à la fissuration sous contrainte en mécanique (environmental stress cracking). Dans le travail présenté ici nous examinons, parmi les paramètres d'environnement, le rôle joué par l'oxygène.

L'action possible de l'oxygène lors de la formation des arborescences d'eau a déjà été envisagée par plusieurs auteurs sous la forme d'une action chimique ([3], [4]), fondée sur la mise en évidence d'une oxydation du polyéthylène, ou d'une action mécanique (rupture par surpression), fondée sur l'hypothèse de la formation d'oxygène par décomposition de l'eau sous l'effet de décharges électriques ou de réactions électrochimiques ([5], [6]). On sait, d'autre part, que le polyéthylène, lorsqu'il contient un antioxydant, résiste mieux aux arborescences [7] ce qui est l'indice d'une influence éventuelle de l'oxygène. Mais, en dehors de ces présomptions, aucune expérience n'a prouvé jusqu'ici directement que l'oxygène favorisait le développement des arborescences. Nous présentons ici les premiers résultats d'un travail visant à élucider le rôle joué par l'oxygène : nous prouvons expérimentalement qu'il constitue un facteur important du processus de développement des arborescences et donnons quelques hypothèses sur le mécanisme de son action.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Les expériences consistent à faire croître des arborescences en présence et en l'absence d'oxygène et à mesurer leur longueur en fonction du temps. Les arborescences sont obtenues sur des échantillons modèles, analogues à ceux utilisés par Ashcraft [8], à la pointe de cavités coniques obtenues par moulage dans du polyéthylène basse densité (C.D.F. Chimie P.R.I., CDO302) et remplies d'une solution aqueuse. Un échantillon donne quatre arborescences et une courbe de croissance s'obtient avec une vingtaine d'échantillons mis simultanément sous tension et successivement prélevés. Les conditions expérimentales sont les suivantes : champ à la pointe de l'électrode d'eau 300 V/µm, champ moyen 10 kV sur 2,5 mm, fréquence 6 kHz, solution aqueuse de chlorure de sodium 0,5 M/l. Les expériences sont faites à l'air libre ou dans des enceintes avec balayage d'azote; on peut également faire barboter un gaz dans la solution.

La figure 1 donne le taux d'arborescences amorcées au bout d'un certain temps pour deux lots d'échantillons, les uns placés à l'air libre, les autres dans une enceinte avec balayage d'azote. Alors que toutes les arborescences possibles sont amorcées dans le premier cas, seules quelques unes le sont dans le deuxième. L'expérience montre donc que l'absence d'oxygène empêche ou retarde l'amorçage des arborescences.

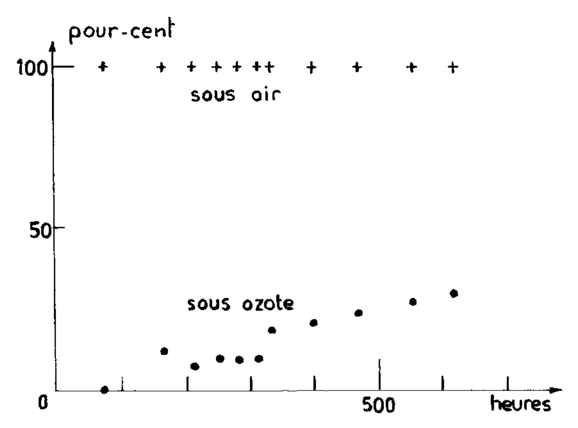


Fig. 1. — Taux d'arborescences amorcées en fonction du temps sous air et sous balayage d'azote.

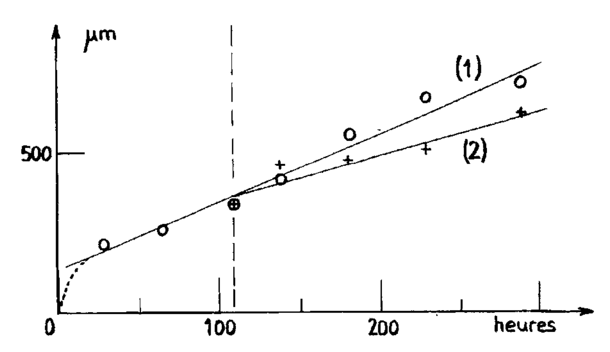


Fig. 2. — Évolution de la longueur des arborescences en fonction du temps (1) sous air, (2) avec barbotage d'argon dans la solution après une croissance de 110 h sous air. Les courbes ont été ajustées par des droites par la méthode des moindres carrés. Chaque point représenté est une moyenne sur huit arborescences.

La figure 2 donne la courbe de croissance des arborescences sous air et avec barbotage d'argon dans la solution après une croissance initiale sous air. On constate que l'absence d'oxygène diminue la vitesse de progression des arborescences : 1,4 µm/h au lieu de 2,1 µm/h (la valeur de *t* du test de Student Fisher, rapport de la différence des pentes à l'écart type de cette différence, vaut 2,5. Le nombre de valeurs expérimentales est supérieur à 100. Cette différence est donc significative avec plus de 98 % de chances). En revanche, un barbotage d'oxygène, donc l'accroissement de la concentration d'oxygène dans l'eau, n'a aucun effet sur leur progression. Ce dernier résultat signifie que l'oxygène préexistant, dissous dans l'eau ou dans le polyéthylène, est en quantité suffisante pour agir.

CONCLUSION. — Ces résultats préliminaires montrent que l'oxygène a un rôle actif dans l'amorçage et la propagation des arborescences. Cette action se situe vraisemblablement au niveau de l'interface eau-polyéthylène, la surface du polymère pouvant être modifiée au contact d'agents chimiques (oxygène dissous, produits de réactions électrochimiques). L'intervention des phénomènes électrochimiques dans les expériences d'arborescences a d'ailleurs été démontrée [6], sans que le mécanisme de leur action ait pu être élucidé. On peut supposer qu'ils se manifestent par la formation de produits de réaction aux électrodes pouvant diffuser dans l'eau et attaquer la surface du polyéthylène. L'apparition en surface d'une oxydation (ou d'une autre modification chimique) et son mécanisme restent à montrer : réaction directe de l'oxygène sous une forme active, catalyse par des espèces créées par électrochimie, intervention éventuelle, pour l'amorçage, de radicaux du polymère créés par rupture mécanique.

En ce qui concerne l'effet de ces réactions d'interface sur la propagation des arborescences, on peut avancer l'hypothèse suivante : si, comme nous le supposons [2], les arborescences sont des microfractures produites sous l'action de forces électriques s'exerçant à l'extrémité de canaux remplis d'eau, elles sont, comme les fissures produites sous contrainte dans les polymères, sous la dépendance de facteurs d'environnement [9] : ainsi, par exemple, le temps de rupture d'une éprouvette soumise à des contraintes mécaniques peut être fortement réduit si la surface de l'amorce de rupture est au contact d'un agent mouillant. L'eau n'étant pas un agent mouillant du polyéthylène ne peut favoriser la rupture [10]. Mais on peut supposer que, si la surface du polyéthylène a subi une attaque chimique, les interactions eau-polyéthylène (mouillabilité, absorption et plastification) augmentent et l'eau devient alors un agent de fissuration. Cette hypothèse est d'autant plus plausible que l'oxydation de la surface d'un polymère hydrophobe est connue pour accroître sa mouillabilité par l'eau.

Nous cherchons donc à savoir actuellement quel est le rôle de l'oxygène et de l'oxydation dans le cas de la fissuration purement mécanique du polyéthylène au contact de solutions aqueuses, et si la présence d'un champ électrique est susceptible de modifier ce rôle (intervention de réactions électrochimiques, modification des énergies de surface...). L'étude de l'évolution de l'état de surface du polyéthylène est également prévue.

(*) Remise le 20 octobre 1980, acceptée le 17 novembre 1980.

[1] C. T. MEYER, J. C. FILIPPINI et N. FELICI, *Conf. Electr. Insul. Dielectr. Phenom.*, Nat. Acad. of Sc., Washington, 1978.

[2] C. T. MEYER et J. C. FILIPPINI, *Polymer*, 20, 1979, p. 1186.

[3] J. RYE, P. BROWN et W. T. EELES, *J. Phys.*, D, 8, 1975, p. L-16.

[4] M. C. MICHEL et J. C. BOBO, *Congrès Electrotechnique mondial*, Moscou, 1977.

[5] Y. NITTA, *I.E.E.E. Trans. Electr. Insul.*, 9, (3), 1974, p. 109.

[6] R. FOURNIE, J. PERRET, P. RECOUPE et Y. LEGALL, *I.E.E.E. Symposium*, 1978.

[7] M. C. MICHEL, *Câble électrique résistant à l'humidité*, Brevet n° 7701702 du 21 janvier 1977.

[8] A. C. ASHCRAFT, *Congrès Electrotechnique Mondial*, Moscou, 1977.

[9] J. B. HOWARD in *Crystalline Olefin Polymers II*, R.A.V. RAFF et K. W. DOAK éd., Interscience, New York, 1965, p. 47; E. J. KRAMER in *Developments in Polymer Fracture*, 1, E. H. ANDREWS, éd., Appl. Sc. Publ., Londres, 1979.

[10] M. E. R. SHANAHAN et J. SCHULTZ, *J. Polym. Sc.*, A2, 17, 1979, p. 705.

Laboratoire d'Électrostatique, C.N.R.S.,
avenue des Martyrs, 166 X, 38042 *Grenoble Cedex.*

CHIMIE DU SOLIDE. — *Détermination de la taille du bismuth pentavalent en site tétraédrique dans les phases de type sillénite.* Note (*) de **Michel Devalette, Georges Meunier, Claude Mazeau, Antoinette Morell** et **Paul Hagenmuller,** Correspondant de l'Académie.

L'étude de nouvelles phases de type sillénite $Bi_{12}[A_{1/2}B_{1/2}]O_{20}$ et $Bi_{12}[Zn_{1/3}B_{2/3}]O_{20}$ (A = Fe, Ga et B = P, As, Bi) montre qu'elles dérivent de $Bi_{12}GeO_{20}$ par les substitutions couplées : $2\,Ge^{+IV} = A^{+III} + B^{+V}$ et $3\,Ge^{+IV} = Zn^{+II} + 2\,B^{+V}$. L'évolution des paramètres permet de déterminer le « rayon ionique » du bismuth pentavalent en site tétraédrique dans la classification de Shannon : $r = 0{,}36 \pm 0{,}02$ Å.

The study of new sillenite-type phases $Bi_{12}[A_{1/2}B_{1/2}]O_{20}$ and $Bi_{12}[Zn_{1/3}B_{2/3}]O_{20}$ (A = Fe, Ga et B = P, As, Bi) shows that they derive from $Bi_{12}GeO_{20}$ by the couple substitutions: $2\,Ge^{+IV} = A^{+III} + B^{+V}$ and $3\,Ge^{+IV} = Zn^{+II} + 2\,B^{+V}$. The variation of the parameters allows an evaluation of the "ionic radius" of bismuth (+V) in a tetrahedral site in the Shannon classification: $r = 0{,}36 \pm 0{,}02$ Å.

Signalés pour la première fois par Sillen, les composés de formule $Bi_{12}MO_{20}$ (M^{+IV} = Ge, Si) ([1], [2]) possèdent une grande variété de propriétés physiques originales : distorsion piézoélectrique importante, photosensibilité aux rayons X, etc. ([3]-[7]).

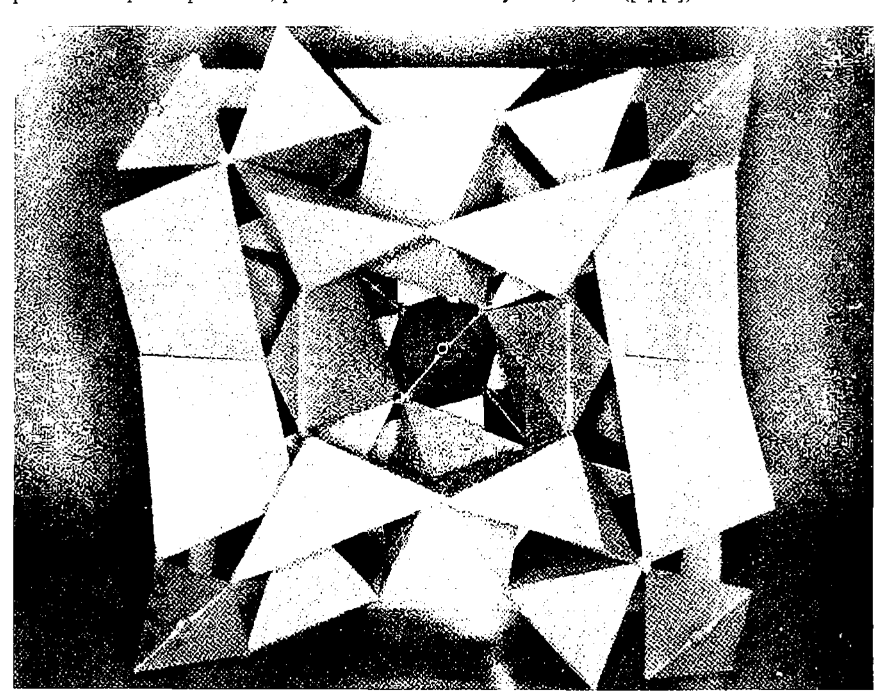


Fig. 1. — Structure de la maille $Bi_{12}GeO_{20}$.

La structure de $Bi_{12}GeO_{20}$ (BGO) a été déterminée par Abrahams, Jamieson et Bernstein, puis confirmée récemment par ces auteurs pour son homologue $Bi_{12}SiO_{20}$ ([8], [9], [10]).

Ces phases de symétrie cubique centré (I_{23}) comportent deux motifs $Bi_{12}MO_{20}$ par maille. Les cations M^{4+} placés aux sommets et au centre du cube, sont au centre de tétraèdres réguliers constitués par des atomes d'oxygène. Le bismuth possède un polyèdre de

coordination constitué de cinq atomes d'oxygène formant un pseudo-octaèdre distordu dont le sixième sommet serait occupé par le doublet non engagé du bismuth (*fig.* 1).

Les polyèdres (BiO_5) s'associent par deux par l'intermédiaire d'une arête commune de manière à ce que les doublets non engagés soient situés du même côté du plan de base. Ces groupements binucléaires (Bi_2O_8) sont réalisés par deux sommets à des tétraèdres GeO_4.

La maille cubique centrée caractérise en fait une vaste famille de phases appelées sillénites obtenues en faisant réagir de faibles quantités d'oxydes aussi variés que Rb_2O, ZnO ou Fe_2O_3 sur Bi_2O_3 ([11]-[16]).

Leur existence peut s'expliquer sur la base d'une étude structurale réalisée par Craig et Stephenson sur des monocristaux de $Bi_{25}FeO_{40}$ et de $Bi_{38}ZnO_{60}$ [17]. Ces auteurs montrent que, malgré la diversité des compositions, il est possible par analogie avec $Bi_{12}GeO_{20}$ dont ils sont isotypes de les formuler :

$$Bi_{12}[Fe_{1/2}Bi_{1/2}]O_{20} \qquad \text{et} \qquad Bi_{12}[Zn_{1/3}Bi_{2/3}]O_{20}.$$

Les cations placés entre crochets sont distribués statistiquement dans les sites tétraédriques occupés par le germanium dans la maille de type BGO.

L'introduction dans la maille de $Bi_2O_3\,\alpha$ d'oxydes correspondant à des nombres d'oxydation inférieur à +IV mène donc aux substitutions couplées :

$$2\,Ge^{+IV} = Fe^{+III} + Bi^{+V} \qquad \text{et} \qquad 3\,Ge^{+IV} = Zn^{+II} + 2\,Bi^{+V}.$$

Celles-ci impliquent qu'une partie du bismuth présent lors de la réaction de formation est passée au stade pentavalent.

Il nous a paru intéressant pour confirmer ces mécanismes de substitution de les appliquer à l'étude de nouvelles sillénites. Dans la mesure où se formeraient des phases nouvelles, on pourrait espérer en déduire la taille du bismuth pentavalent en site tétraédrique, qui n'avait jamais été signalée jusqu'ici.

Nous avons donc envisagé un ensemble de substitutions couplées dans lesquelles l'un des cations est obligatoirement un élément pentavalent appartenant à la même colonne du tableau périodique que le bismuth et occupe le site tétraédrique. Celles-ci conduisent aux formules :

$$Bi_{12}[A_{1/2}B_{1/2}]O_{20} \qquad \text{et} \qquad Bi_{12}[Zn_{1/3}B_{2/3}]O_{20}$$

(A^{+III} = Fe, Ga et B^{+V} = P, As, Bi).

TABLEAU

Composés	a(Å) ± 0,001	d_{calc}	d_{exp} ± 0,05
$Bi_{12}[Fe_{1/2}P_{1/2}]O_{20}$	10,148	9,12	9,08
$Bi_{12}[Fe_{1/2}As_{1/2}]O_{20}$	10,169	9,14	9,11
$Bi_{12}[Fe_{1/2}Bi_{1/2}]O_{20}$	10,171 10,1789 ([a])	9,33 9,32 ([a])	9,28
$Bi_{12}[Ga_{1/2}P_{1/2}]O_{20}$	10,135	9,17	9,10
$Bi_{12}[Ga_{1/2}As_{1/2}]O_{20}$	10,159	9,18	9,12
$Bi_{12}[Ga_{1/2}Bi_{1/2}]O_{20}$	10,161	9,40	9,38
$Bi_{12}[Zn_{1/3}P_{2/3}]O_{20}$	10,151	9,06	9,05
$Bi_{12}[Zn_{1/3}As_{2/3}]O_{20}$	10,176	9,12	9,12
$Bi_{12}[Zn_{1/3}Bi_{2/3}]O_{20}$	10,180 10,1939 ([a])	9,40 9,33 ([a])	9,38

([a]) Craig et Stephenson [17].

PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION. — Les produits de départ sont Bi_2O_3 α, Fe_2O_3 ou des sels tels que $Zn(C_2H_3O_2)_2$, $2H_2O$, $(NH_4)_2HPO_4$ ou $(NH_4)_2HAsO_4$.

Les mélanges stœchiométriques sont placés dans une nacelle en or, puis chauffés à 800°C sous pression d'1 atm d'oxygène pendant 48 h. Cette opération est répétée au moins trois fois après broyage.

Les produits obtenus, généralement de couleur jaune, sont caractérisés par diffraction X. Les spectres Debye-Scherrer, qui comportent environ 70 raies permettent de déterminer le paramètre a avec une bonne précision. Les densités mesurées par poussée hydrostatique

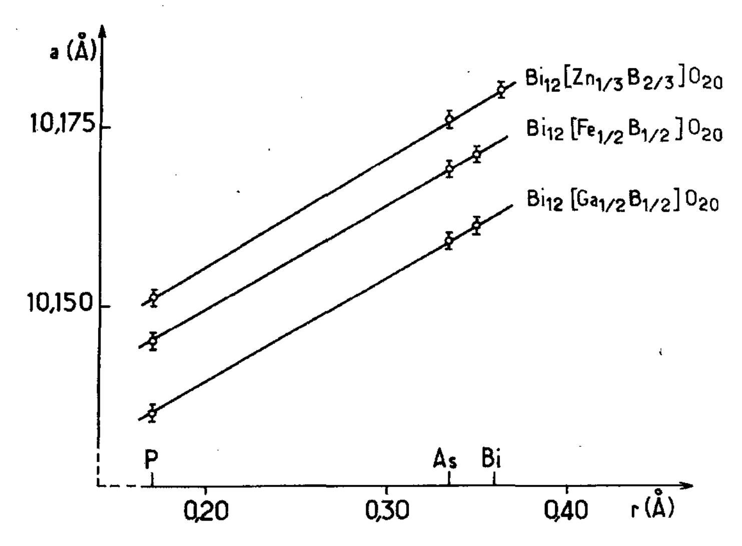


Fig. 2. — Évolution du paramètre des mailles des phases sillénite en fonction du rayon du cation pentavalent.

impliquent dans tous les cas deux motifs $Bi_{12}MO_{20}$ par maille. Le tableau donne les résultats obtenus.

Ni les spectres Guinier, ni ceux de diffraction électronique, ne révèlent de phénomène de surstructure ce qui semble impliquer que les cations sont distribués statistiquement dans les sites tétraédriques.

Dans une même série, le paramètre a est fonction de la taille de l'élément pentavalent. Son évolution est illustrée à la figure 2. Les valeurs des « rayons ioniques » utilisées pour le phosphore et l'arsenic sont celles de Shannon [18]. Le relevé des paramètres relatifs au bismuth pentavalent permet d'en déterminer le rayon ionique.

Pour les trois séries envisagées, les valeurs ainsi obtenues se révèlent très proches : $r = 0{,}36 \pm 0{,}02$ Å.

L'expérience montre que l'action sur le sesquioxyde de bismuth de faibles quantités d'oxydes étrangers ne conduit à des phases de type sillénite que lorsque les cations étrangers sont susceptibles de se placer en site tétraédrique. Si le nombre d'oxydation est inférieur à IV, il en résulte une réaction de substitution couplée, caractérisée par le passage d'une partie correspondante du bismuth présent au stade pentavalent.

(*) Remise le 17 novembre 1980.

[1] L. G. SILLEN, *Arkiv Kemi, Min. Geol.*, 12A, 1937, p. 1.
[2] B. AURIVILIUS et L. G. SILLEN, *Nature*, 155, n° 3932, 1945, p. 305.
[3] A. A. BALLMAN, *J. Crystal Growth*, 1, 1967, p. 37.
[4] M. PELTIER et F. MICHERON, *J. Appl. Phys.*, 48, n° 9, 1977, p. 3683.
[5] S. C. ABRAHAMS et C. SVENSSON, *Solid State Commun.*, 30, 1979, p. 293.
[6] A. MORELL et A. HERMOSIN, *Amer. Cer. Soc. Bull.*, 58, n° 6, 1979, p. 613.
[7] R. W. WHATMORE, *J. Crystal Growth*, 48, 1980, p. 530.
[8] S. C. ABRAHAMS, P. B. JAMIESON et J. L. BERNSTEIN, *J. Chem. Phys.*, 47, n° 10, 1967, p. 4034.
[9] C. SVENSSON, S. C. ABRAHAMS et J. L. BERNSTEIN, *Acta Cryst.*, B35, 1979, p. 2687.
[10] S. C. ABRAHAMS, J. L. BERNSTEIN et C. SVENSSON, *Acta Cryst.*, en cours de parution.
[11] E. M. LEVIN et R. ROTH, *J. Res. Natl. Bur. Stad*, 68A, 1964, p. 197.
[12] P. CONFLANT, J. C. BOIVIN et D. THOMAS, *J. Solid State Chem.*, 18, 1976, p. 133.
[13] A. A. MAIER, L. P. FOMCHENKOV, V. A. LOMONOV et N. G. GORASHCHENKO, *Rost. Krist.*, 12, 1977, p. 162.
[14] R. J. BETSCH et W. B. WHITE, *Spectrochim. Acta*, 34A, 1978, p. 505.
[15] V. M. SKORIKOV, YU. F. KARGIN et L. A. ZHEREB, *Izv. Akad. Nauk, S.S.S.R., Neorg. Mater.*, 14, 1978, p. 2032.
[16] A. ROZAJ-BRVAR, M. TRONTELJ et D. KOLAR, *J. Less Common Met.*, 68, 1979, p. 7.
[17] D. C. CRAIG et N. C. STEPHENSON, *J. Solid State Chem.*, 15, 1975, p. 1.
[18] R. D. SHANNON, *Acta Cryst.*, A32, 1976, p. 751.

M. D., G. M., C. M. et P. H. :
Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S.,
Université de Bordeaux-I, 351, *cours de la Libération* 33405 *Talence, Cedex.*
A. M. : *Société Thomson-C.S.F., Domaine de Corbeville,* 91401 *Orsay.*

CHIMIE ORGANIQUE : STRUCTURE ET RÉACTIVITÉ. — *p-Menthénones-3 isomères issues d'éthers menthaniques.* Note (*) de **Claude Metge** et **Charles Bertrand,** transmise par Raymond Calas.

Nous déterminons la structure de trois isomères éthoxylés de la (1 R, 4 S)-(–)-*p*-menthanone-3, et envisageons leur déshydroalcoxylation en *p*-menthénone α – β ou β – γ éthylénique. Une nouvelle voie d'accès à la *p*-menthène-6 one-3 est décrite.

The structure of three isomers of éthoxy (1 R, 4 S) (–)-p-menthan-3 one has been determined. Their dehydroalcoxylation gives p-menthenomes α – β or β – γ ethylenic. A new route to p-menth-6 ene-3 one is described.

Au cours d'une étude sur la stéréochimie de *p*-menthénones [1] nous avons été amenés à aborder le clivage de dérivés éthoxylés de la *p*-menthanone-3. Dauben et coll. [2] avaient obtenu un seul dérivé éthoxylé à partir de la dibromo-2.4 *p*-menthanone-3, qui les avaient conduits à une *p*-menthénone. Plus tard Bose et Tibbets [3] avaient isolé trois éthoxy *p*-menthanones isomères à partir de ce même dérivé bromé, mais n'avaient pas abordé leur clivage.

Notre travail a donc pour objet d'étudier la conformation, par Résonance Magnétique Nucléaire et Dichroïsme Circulaire, des dérivés éthoxylés et de proposer un mécanisme de clivage de ceux-ci en *p*-menthénones.

DÉRIVÉS ÉTHOXYLÉS. — L'action de deux moles de Br_2 sur la (1 R, 4 S)-(–)-*p*-menthanone-3 **1** donne la (1 R, 2 S, 4 R)-(+)-dibromo-2.4 *p*-menthanone-3 **2** [4]. Celle-ci, traitée par du zinc en présence d'éthanol, conduit avec un rendement de 55 % à un mélange de trois dérivés éthoxylés isomères **3** (35 %), **4** (25 %) et **5** (11 %) accompagnés de *p*-menthanone **1** et d'iso *p*-menthanone **1'** (*fig.* 1).

Fig. 1

L'examen des données spectrales permet l'identification des carbones substitués et détermine l'orientation du groupement éthoxy.

Les spectres de RMN témoignent de l'existence de deux diastéréo-isomères éthoxylés en 4 : **3** et **4** et d'un isomère éthoxylé en 2 : **5**.

Les spectres infrarouges et ultraviolets ([5], [6]) comparés à ceux de la *p*-menthanone permettent une première approche de la configuration : OEt axial dans **3** et équatorial dans **4** et **5**.

Éb — (°C) (mmHg)	$[\alpha]_D^{20}$ — MeOH	Infrarouge CCl_4 — ν cm⁻¹ C=O	C–O–C	Ultraviolet Méthanol — $n \to \pi^*$ $\lambda_{max(nm)}$	ε	Dichroïsme Circulaire Méthanol — $n \to \pi^*$ $\lambda_{max(nm)}$	Δε	RMN $\delta . 10^{-6}$; réf : TMS; CCl_4 — Me_7 *d* J=7 Hz	$Me_{9 et 10}$ *d* J=7 Hz	H_2 *d* J=12 Hz
				(1 R, 4 S)-(−)-*p*-menthanone-3 **1**						
82/13	−25,5°	1711		288	22	{304 274}	{+0,10 −0,03}	1	{0,82 0,88}	–
				(1 R, 4 R)-(+)-éthoxy-4 *p*-menthanone-3 **3**						
101/12	+31°	1712	{1067 1000}	306	46	315	+1,1	1,05	0,82	–
				(1 R, 4 S)-(+)-éthoxy-4 iso-*p*-menthanone-3 **4**						
102/12	+25°	1718	{1111 1070}	299	40	300	+1,9	1	{0,82 1}	–
				(1 R, 2 S, 4 S)-(+)-éthoxy-2 *p*-menthanone-3 **5**						
104/12	+5°	1724	{1144 1052}	284	40	289	+0,9	1	1	3,8

Les spectres de DC de **3** et **4**, relatifs à la transition $\eta \to \pi^*$ de C=0, permettent une nouvelle approche des conformations dominantes. Pour le composé **3** (Δε exp = +1, 1) le C_4 doit être R et l'équilibre déplacé vers **3** *a* où l'effet Cotton positif est nettement prévisible. Pour le composé **4** (Δε exp = +1, 9) le C_4 est S et la conformation dominante **4** *a*. Quant au composé **5**, le C_2 a la configuration S puisqu'on remarque en RMN un couplage axial-axial (J = 12 Hz) entre les protons 1 et 2, tandis que le C_4 doit conserver sa configuration initiale S, son épimérisation entraînant un Δε positif supérieur à la valeur observée +0,9; de plus le conformère **5** *a* est nettement prédominant par suite de la gêne stérique dans **5** *b*.

Fig. 2

p-MENTHÉNONES. — Le mélange des trois éthoxy *p*-menthanones, par élimination de EtOH (6 h à reflux + HCl 6 N), conduit à la formation de trois cétones insaturées isomères (70 %), séparées par CPV (colonne DEGS) : la (−)-*p*-menthène-4 one-3 **6** (42 %) [7], la *p*-menthène-1 one-3 **7** (pipéritone) (18 %) [8] et la *p*-menthène-6 one-3 **8** (40 %). Les cétones **6** et **7** sont identifiées par comparaison avec les spectres de RMN de cétones témoins. Quant à la cétone **8**, β−γ éthylénique, elle semble beaucoup plus rare puisque signalée seulement par Read [9]

et Naves [10] qui la décela parmi les constituants de l'huile essentielle de Lemongrass. Son spectre de RMN (CCl_4) a permis son identification sans équivoque : Me_7 1,75 (s), H_6 6,70, $Me_{9\ et\ 10}$ 0,95 . 10^{-6} (*d* J = 6 Hz).

3

4

7 (18%)

5

8 (40%)

6 (42%)

p-menthanone-3 1

iso-p-menthanone-3 1'

p-menthène-4 one-3 6

p-menthène-1 one-3 7

p-menthène-6 one-3 8

temps (mn)

Fig. 3

Chromatogramme du mélange de *p*-menthénones (colonne DEGS, T = 150°C).

Les trois énones peuvent être obtenues à partir des diastéréo-isomères éthoxylés en 4 (*fig*. 3), par l'intermédiaire du carbocation résultant de l'hétérolyse de la liaison C-OEt. H_5 impliqué dans le processus de stabilisation donne **6** optiquement actif, tandis que les protons en 6 ou en 2 interviennent pour donner une cyclopentanone ou une cyclopropanone subissant un réarrangement en cétone $\alpha-\beta$ **7** ou $\beta-\gamma$ éthylénique **8**. Le passage par une forme bicyclique transitoire peut être rapproché de la transformation de l'α-thujone en (±) *p*-menthène-6 one-2 (carvotanacétone) [11]. Les cyclohexénones **7** et **8** sont obtenues racémiques, ce qui peut justifier ce mécanisme. Mais la pipéritone **7** peut aussi être obtenue à partir de l'éthoxy-2, **5**, et, dans ces conditions, devrait être chirale. Comme elle se racémise facilement et notamment par simple chauffage [8], l'absence de chiralité est ici plausible.

D'autre part la faible proportion de **5** (11 %) dans le mélange initial ne peut justifier le pourcentage de pipéritone obtenue, il faut donc envisager aussi sa formation par isomérisation de **8**; cette isomérisation a d'ailleurs été utilisée par Naves (*loc. cit.*) pour identifier la *p*-menthène-6 one-3.

Cette mise au point sur le clivage de dérivés éthoxylés de la *p*-menthanone-3 a montré que trois cétones insaturées peuvent être obtenues par cette voie. Si deux d'entre elles, α—β éthyléniques, sont bien connues, la troisième, β—γ éthylénique, à peine signalée dans la littérature, devient relativement accessible par cette méthode.

(*) Remise le 30 juin 1980, acceptée après révision le 17 novembre 1980.

[1] C. METGE, *Thèse*, Toulouse, 1977.
[2] W. B. DAUBEN, A. ALBRECHT, E. HŒGER et H. TAKIMOTO, *J. Org. Chem.*, 23, 1958, p. 457.
[3] A. K. BOSE et M. S. TIBBETS, *Tétrahedron*, 23, 1967, p. 3887.
[4] P. C. GUHA et B. NATH, *Chem. Ber.*, 70, 1937, p. 931.
[5] J. M. CONIA, J. P. DOUCET, J. GORE et J. VENE, *Structure et propriétés moléculaires*, Masson, Paris, 8, p. 50.
[6] R. C. COOKSON, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 582.
[7] T. SUGA et K. IMAMURA, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 45, 1972, p. 2060.
[8] J. READ et H. G. SMITH, *J. Chem. Soc.*, 123, 1923, p. 2268.
[9] J. READ, *Chem. Rev.*, 7, 1930, p. 14.
[10] Y. R. NAVES, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 1881.
[11] F. W. SEMMLER, *Chem. Ber.*, 27, 1894, p. 895.

Laboratoire de Chimie des Terpènes,
Université Paul-Sabatier, 118, *route de Narbonne*, 31062 *Toulouse Cedex*.

CHIMIE PHYSIQUE ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE. — *Application du modèle d'association ionique à l'enthalpie molaire partielle des électrolytes symétriques*. Note (*) de **Raymond Bury, Alain Mayaffre** et **Marius Chemla**, présentée par Jacques Bénard.

A partir des relations thermodynamiques classiques, il est donné une expression théorique des variations de l'enthalpie molaire partielle des électrolytes symétriques en fonction de la concentration. Le modèle utilisé tient compte de la formation d'associations ioniques et fait intervenir le potentiel de Debye et Huckel pour les ions libres. Une étude expérimentale, effectuée au moyen d'un microcalorimètre « Calvet », portant sur l'enthalpie de dilution de $CuSO_4$ dans l'eau à 25°C, a montré que l'expression théorique permet de rendre compte en grande partie des résultats obtenus.

A theoretical relationship giving the variations of partial molar enthalpy of symmetrical electrolytes as a function of concentration has been derived from classical thermodynamic equations, taking into account both neutral ion-pair formation and Debye-Huckel interacting potential for free ions. An experimental study using a Calvet microcalorimeter of heat of dilution of copper sulphate in water at 25°C, shows that the relationship fits all results with a good approximation.

Il a été montré à partir de mesures de conductibilité [1] qu'un modèle d'associations ioniques permettait de rendre compte de la variation des coefficients d'activité avec la concentration dans le cas où la théorie de Debye et Huckel [2] était insuffisante. Dans le cas de l'enthalpie molaire partielle, si la théorie de Debye et Huckel a été largement utilisée [3], le modèle des électrolytes forts partiellement associés l'a été assez peu et seulement dans le cadre de la théorie de Bjerrum pour rendre compte des résultats expérimentaux de chaleurs de dilution [4].

Nous avons essayé, à partir des relations thermodynamiques classiques, de donner une expression théorique des variations de $\overline{L}$ (enthalpie relative molaire partielle) en fonction de la concentration dans le cas d'un électrolyte symétrique.

Dans la théorie de Debye et Huckel, le coefficient d'activité moyen, dans l'échelle des molarités pour un électrolyte totalement dissocié est donné par l'équation :

$$\text{(I)} \qquad \mathrm{Ln}\,\gamma_{\pm}=\frac{-\mathrm{B}\,q\sqrt{\mathrm{I}}}{1+\mathrm{B}\,\mathring{a}\sqrt{\mathrm{I}}},$$

dans laquelle : $\mathrm{B}=[8\pi\mathrm{N}e^2/1000\,\mathrm{D}k\mathrm{T}]^{1/2}$; $q=|\mathrm{Z}_i\mathrm{Z}_j|\,e^2/2\,\mathrm{D}k\mathrm{T}$. I est la force ionique de la solution, D la constante diélectrique, $\mathring{a}$ un paramètre d'approche, N le nombre d'Avogadro.

Selon un modèle récent proposé par Barthel [5], il existe deux classes de couples anion-cation suivant que leur distance centre à centre r est telle que :

classe I : $\mathring{a}<r\leq\mathrm{R}$;

classe II : $r>\mathrm{R}$.

Les couples de la classe I (paires d'ions) sont assimilés à des associations neutres; ceux de la classe II (ions libres) obéissent à la loi de Debye-Huckel, ce qui conduit au système d'équations :

$$\text{(II }a\text{)} \qquad \gamma_{\pm}=\alpha\gamma'_{\pm},$$

$$\text{(II }b\text{)} \qquad \mathrm{Ln}\,\gamma'_{\pm}=\frac{-\mathrm{B}\,q\sqrt{\alpha\mathrm{I}}}{1+\mathrm{BR}\sqrt{\alpha\mathrm{I}}},$$

(II *c*) $$K_A = \frac{1-\alpha}{\alpha^2 \gamma'^2_{\pm} C}.$$

La dernière équation exprime l'hypothèse d'un équilibre thermodynamique entre les paires d'ions et les ions libres.

$\gamma'_{\pm}$ est le coefficient d'activité moyen des ions libres.

α est le coefficient de dissociation.

$\gamma_{\pm}$ représente le coefficient d'activité total qui intervient dans l'expression du potentiel chimique.

L'enthalpie relative molaire partielle L est reliée au coefficient d'activité $\gamma_{\pm}$ par :

(III) $$\overline{L} = -2RT^2 \left(\frac{\partial \mathrm{Ln}\, \gamma_{\pm}}{\partial T}\right)_P,$$

ce qui conduit (II *a*), (II *b*) et (III) à la relation générale :

(IV) $$\overline{L} = \frac{A_H \sqrt{\alpha I}}{1+BR\sqrt{\alpha I}} + \frac{B_H BR\alpha I}{(1+BR\sqrt{\alpha I})^2} + RT^2 \frac{\partial \mathrm{Ln}\, \alpha}{\partial T}\left[\frac{Bq\sqrt{\alpha I}}{(1+BR\sqrt{\alpha I})^2} - 2\right],$$

où

$$A_H = -3RT^2\, Bq\left(\frac{1}{T} + \frac{\partial \mathrm{Ln}\, D}{\partial T} + \frac{\alpha'}{3}\right)$$

et

$$B_H = RT^2\, Bq\left(\frac{1}{T} + \frac{\partial \mathrm{Ln}\, D}{\partial T} + \alpha'\right),$$

α' étant le coefficient de dilatation isobare du solvant.

Nous avons, en particulier, effectué un calcul montrant l'identité des résultats obtenus par cette dérivation avec ceux que l'on obtient à partir d'un modèle faisant intervenir l'enthalpie de formation des paires. En effet, en supposant un comportement idéal des paires d'ions, par référence à la solution infiniment diluée de ces paires, l'enthalpie totale d'une solution de molalité *m* est donnée par :

(V) $$H = 2\alpha m \overline{H}_l + (1-\alpha) m \overline{H}^0_p + 55{,}5\, \overline{H}_1,$$

où $\overline{H}_l$ est l'enthalpie molaire partielle moyenne des ions libres; $\overline{H}^0_p$ est l'enthalpie molaire partielle des paires d'ions; $\overline{H}_1$ est l'enthalpie molaire partielle du solvant.

L'enthalpie molaire partielle du soluté est donnée par :

$$\overline{H}_2 = \left(\frac{\partial H}{\partial m}\right)_{n_1, T, P}.$$

En écrivant que :

(VI) $$\Delta H^0_p = RT^2 \frac{\partial \mathrm{Log}\, K_A}{\partial T},$$

il est possible de montrer que cette dérivation conduit au même résultat que l'expression (IV).

Nous avons étudié la validité de la relation (IV) dans le cas d'un électrolyte 2 — 2 ($CuSO_4$) dans l'eau à 25°C, système pour lequel l'association n'est pas négligeable et dont les coefficients d'activité à différentes températures sont connus. En utilisant les valeurs

habituelles des constantes intervenant dans (IV), on obtient pour un électrolyte 2—2 dans l'eau à 25°C, l'expression numérique suivante :

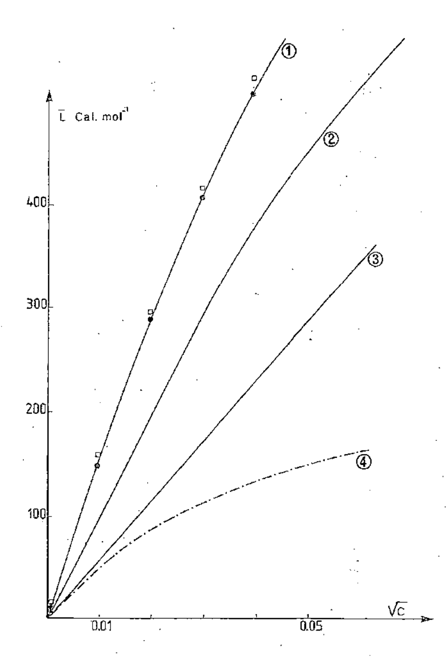
$$\text{(VII)}\quad \overline{\mathrm{L}}=\frac{5\,820\sqrt{\alpha\mathrm{C}}}{1+7{,}36\sqrt{\alpha\mathrm{C}}}-\frac{18\,430\,\alpha\mathrm{C}}{(1+7{,}36\sqrt{\alpha\mathrm{C}})^2}+176\,640\frac{\partial\mathrm{Ln}\,\alpha}{\partial\mathrm{T}}\left[\frac{9{,}38\sqrt{\alpha\mathrm{C}}}{(1+7{,}36\sqrt{\alpha\mathrm{C}})^2}-2\right],$$

où C est la molarité, la distance d'approche R a été prise égale à 11,2 Å, somme des rayons de $\mathrm{SO}_4^=$ et Cu^{++} (6) et de deux diamètres de molécules d'eau.

La courbe 2 représente les valeurs de L calculées avec l'équation (VII) en utilisant pour le calcul des termes γ et $\partial\mathrm{Ln}\,\gamma/d\mathrm{T}$ une méthode d'itération à partir des équations (II *a*), (II *b*) et des valeurs expérimentales de Pitzer [7] relatives au coefficient d'activité du sulfate de cuivre dans l'eau à différentes températures.

La détermination expérimentale directe de $\overline{\mathrm{L}}$ nécessite des mesures de chaleurs de dilution dans le domaine des solutions très diluées ($10^{-3}-10^{-4}$ mol/l^{-1}). Pour cela, nous avons utilisé un microcalorimètre « Calvet » précédemment décrit [8]. Les résultats sont portés sur la courbe (1) et montrent une bonne concordance avec ceux obtenus par Lange [3]. Nous avons également représenté sur le graphique les variations de la loi limite de Debye et Huckel pour un électrolyte 2—2 [courbe (3)] :

$$\overline{\mathrm{L}}=\frac{\nu}{2}\mathrm{A_H}\sqrt{\mathrm{I}}=5824\sqrt{\mathrm{C}}\ \mathrm{cal.mol^{-1}}.$$



Variation de l'enthalpie molaire partielle relative $\overline{\mathrm{L}}$ en fonction de la molarité. 1, ■ présent travail; □ valeurs expérimentales de Lange [3]; 2, valeurs théoriques, relation (VII); 3, loi limite Debye-Huckel; 4, valeurs des deux premiers termes de la relation (VII).

La courbe (4) représente la contribution des deux premiers termes de l'équation (VII), cette contribution étant approximativement la part qui revient aux ions libres dans la valeur globale de $\overline{L}$. La comparaison des courbes (1) et (4) montre que le troisième terme de cette équation (VII), contribution de la formation des paires d'ions, devient rapidement importante et permet de rendre compte des écarts positifs entre les valeurs expérimentales et la loi limite de Debye et Huckel.

Il est intéressant de noter que le coefficient $d \operatorname{Ln} \alpha / d\mathrm{T}$ doit être négatif (à l'inverse du modèle de Bjerrum) pour rendre compte des valeurs expérimentales ce qui correspond à une constante d'association qui augmente avec la température.

L'accord observé entre la courbe expérimentale (1) et la courbe calculée (2) est satisfaisant, compte tenu de l'imprécision dans la détermination du terme $d \operatorname{Ln} \alpha / d\mathrm{T}$ et de la difficulté des mesures de chaleurs de dilution dans la zône des très basses concentrations. Néanmoins, notre utilisation de l'équation (VII) n'est que semi-empirique puisqu'elle fait appel à des mesures expérimentales de coefficients d'activité.

Un traitement théorique plus complet devrait faire appel à une détermination plus précise des coefficients α et $d \operatorname{Ln} \alpha / \partial\mathrm{T}$ et tenir compte des perturbations du solvant dans le proche environnement des paires.

(*) Remise le 17 novembre 1980, acceptée le 24 novembre 1980.

[1] M. C. JUSTICE, R. BURY et J. C. JUSTICE, *Electrochimica Acta*, 16, 1971, p. 687; J. C. JUSTICE, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 1193.

[2] P. DEBYE et E. HUCKEL, *Physik. Z.*, 24, 1923, p. 185.

[3] E. LANGE, *The Structure of Electrolytic Solutions*, W. J. HAMER, éd., N. Y., London, 1959.

[4] J. JUILLARD et J. P. MOREL, *Comptes rendus*, 277, série C, 1973, p. 825.

[5] J. BARTHEL, *Ber, Bunsenges. Phys. Chem.*, 83, 1979, p. 252.

[6] M. FROMON et C. TREINER, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, (I), 75, 1979, p. 1837.

[7] K. S. PITZER, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, (II), 68, 1972, p. 101.

[8] R. BURY, A. MAYAFFRE et M. CHEMLA, *J. Chim. Phys.*, n°s 11 et 12, 1976, p. 935.

Laboratoire d'Électrochimie, E.R.A. n° 310,
Université Pierre-et-Marie-Curie, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05.

CHIMIE DU SOLIDE. — *Obtention et caractérisation d'un nouveau composé lamellaire : $Cu_{0,50}Cr_{0,50}PS_3$*. Note (*) de **Annie Leblanc-Soreau** et **Jean Rouxel**, transmise par Paul Hagenmuller.

$Cu_{0,50}Cr_{0,50}PS_3$ est un nouveau composé lamellaire de la classe des MPS_3. La maille est monoclinique avec $a=5{,}916$ (1) Å, $b=10{,}246$ (2) Å, $c=13{,}415$ (5) Å et $\beta=107{,}09$ (3)°. Les études physiques (RPE, mesures magnétiques) montrent que le chrome et le cuivre sont respectivement aux degrés d'oxydation III et I. Un ordre antiferromagnétique s'établit au-dessous de 31 K.

$Cu_{0.50}Cr_{0.50}PS_3$ is a new lamellar compound belonging to the MPS_3 series. The unit cell is monoclinic with $a=5.916$ (1) Å, $b=10.246$ (2) Å, $c=13.415$ (5) Å, $\beta=107.09$ (3)°. *An antiferromagnetic ordering is observed below 31 K. The oxidation state of chromium is III.*

Introduction. — Les phases MPS_3 signalées initialement par W. Klingen et H. Hahn ([1], [2]), puis par R. Nitsche et coll. ([3], [4]), A. Wold et coll. [5] sont de type lamellaire. Dans un empilement anionique compact $(ABC)_n$, le cation M^{++} et des paires P_2 se partagent une couche sur deux de sites octaédriques dans la proportion de 2/3 et 1/3 de ces sites, formant de cette manière des feuillets $S\text{-}M_{2/3}\text{-}(P_2)_{1/3}\text{-}S$. Les lacunes de van der Waals présentes entre feuillets expliquent le comportement électrochimique, et certaines propriétés étudiées par R. Brec et coll. ([6], [7]), et par A. H. Thompson et coll. [8]. Un cation de transition au degré III élargirait les possibilités redox de ces phases. Pour l'introduire nous avons remplacé le cation bivalent par un couple M^I+M^{III}. $Cu_{0,50}Cr_{0,50}PS_3$ est le premier composé correspondant à ce schéma.

Préparation. — Ce dérivé est obtenu par union directe des éléments pulvérulents, très purs, dans des tubes de silice scellés sous vide. La charge est portée à 700°C (montée en température de 50° par jour, à partir de 300°C) et maintenue pendant 10 jours à cette température. Elle est ensuite refroidie de 50° par jour jusqu'à l'ambiante. Aucun agent de transport n'est utilisé; de petites plaquettes hexagonales bien formées poussent au sein de la poudre.

Identification. — Les dosages chimiques des éléments métalliques ont été complétés par des analyses à la microsonde. Les cristaux, ou la poudre, sont mis en solution dans de l'acide perchlorique; le cuivre est dosé par absorption spectrophotométrique dans une gamme de 1 à 5.10^{-6}, à l'aide d'un spectrophotomètre « Unicam SP 1900 »; la teneur en chrome est déterminée par oxydoréduction. Pour les analyses à la microsonde, des cristaux de $CrPS_4$ ont été pris comme standards. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau (1) :

Tableau

	Cu (%)	Cr (%)	P (%)	S (%)
% théoriques	17,18	14,06	16,78	52,02
Dosages chimiques	17,2	13,9	—	—
Dosages microsonde	—	14,1	15,2	52,8

$Cu_{0,50}Cr_{0,50}PS_3$ est monoclinique; les clichés de diffraction X sur monocristaux permettent de conclure au groupe de Laue $2/m$ et aux groupes spatiaux possibles Cc et $C2/c$. Les spectres de poudre ont été réalisés sur chambre de Guinier. Après affinage par moindres carrés on obtient pour paramètres : $a=5{,}916$ (1) Å; $b=10{,}246$ (2) Å; $c=13{,}415$ (5) Å; $\beta=107{,}09$ (3)°.

La comparaison avec $FePS_3$ pour lequel : $a=5{,}947\,(1)$ Å; $b=10{,}300\,(1)$ Å; $c=6{,}722\,(8)$ Å; $\beta=107{,}16\,(1)°$ permet d'envisager une grande analogie structurale entre les deux dérivés. Le schéma 1 illustre le passage de la maille hexagonale correspondant à la symétrie trigonale de l'empilement anionique à la maille monoclinique réelle. L'angle β de la maille monoclinique (107,09°) est ici proche de la valeur idéale (107,15°) des angles β calculés pour les phases MPS_3 par R. Brec et coll. [7]. La géométrie des plans de base des MPS_3 est donc conservée,

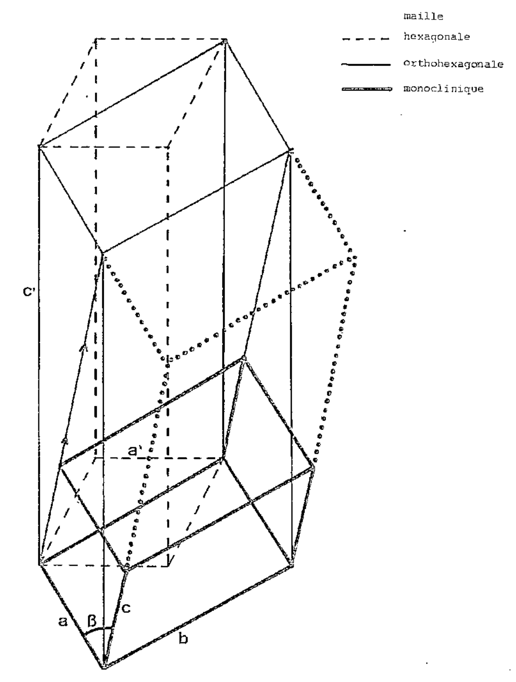


Fig. 1. — Passage de la maille hexagonale à la maille monoclinique.

par contre, le groupe spatial est différent : Cc ou $C2/c$ et non $C2/m$, et le paramètre c est double, ce qui implique un ordre dans la répartition cuivre-chrome dans les sites disponibles. L'étude structurale complète est en cours. La densité mesurée ($d=3{,}08$) est en bon accord avec la densité théorique ($d=3{,}12$) en considérant la présence de huit motifs $Cu_{0,50}Cr_{0,50}PS_3$ par maille.

Mesures physiques. — La résistance électrique, mesurée selon la méthode des quatre contacts est trouvée, à 300 K, supérieure à $2.10^{12}\,\Omega$, limite de mesure de l'électromètre utilisé. Une valeur aussi élevée, plus grande encore que celle de $NiPS_3$ ($10^9\,\Omega$) étudié par Foot [9] est un indice de bonne stœchiométrie en accord avec les essais infructueux de variation de composition que nous avons tentés.

Les mesures de susceptibilité magnétique ont été réalisées sur poudre et sur monocristal entre 4 et 300 K (*fig.* 2). L'analyse des courbes $1/\chi=f\,(T)$ montre qu'au-dessus de 100 K, la loi de Curie-Weiss est bien suivie. Un minimum à 31 K indique l'établissement d'un ordre antiferromagnétique à basse température. Des mesures de RPE ont été faites sur des

monocristaux dans les deux directions H perpendiculaires à c' et H parallèle à c', c' étant l'axe normal au plan des plaquettes : nous obtenons $g_{//}=1{,}988$ et $g_{\perp}=1{,}991$, en bon accord avec la présence de chrome sous la forme d'ions Cr^{+++} avec pour état fondamental $^4A_{2g}$. La légère différence entre $g_{//}$ et $g_{\perp}$ est due au couplage spin-orbite au deuxième ordre et traduit une légère distorsion du site octaédrique. Dans la région paramagnétique la courbe de susceptibilité permet de calculer un moment magnétique effectif $\mu=3{,}85\pm0{,}05\,\mu_B$ par chrome, également en bon accord avec la valeur de $\mu=3{,}87\,\mu_B$ correspondant à un ion Cr^{+++}, contribution de spin seul.

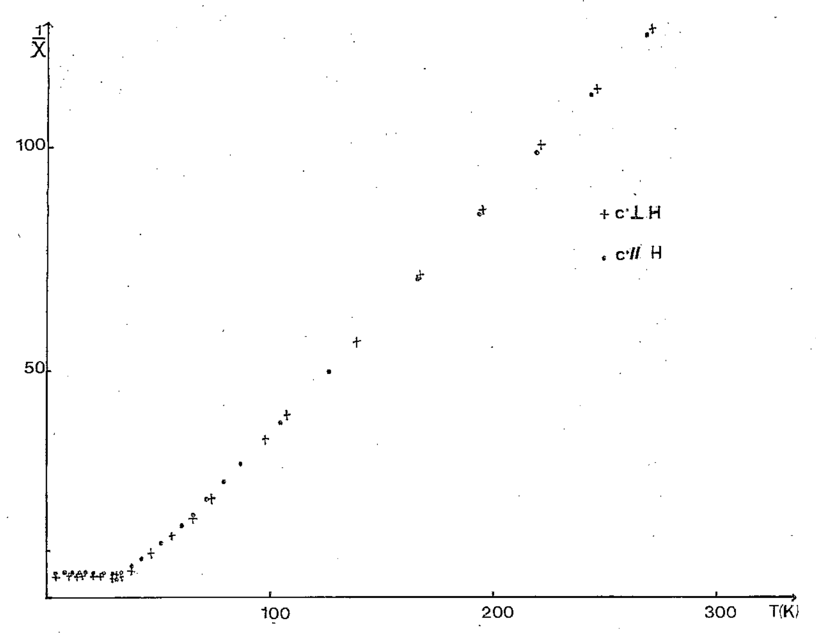


Fig. 2. — Courbes $1/\chi=f(T)$ sur monocristal.

Les courbes $\chi=f(T)$ réalisées avec $\vec{H}$ parallèle à $\vec{c}'$, puis perpendiculaire à $\vec{c}'$, sur monocristaux au voisinage de la température d'ordre montrent que dans les deux cas le maximum se situe à 31 K (*fig.* 3).

Nous n'avons pas observé de direction d'anisotropie : ou bien l'axe c' n'est pas en relation simple avec celle-ci, ou bien l'organisation des moments est complexe. A très basse température ($T<12$ K) une remontée des courbes s'amorce, ce qui n'est pas sans rappeler le comportement de $Fe_{0,50}TiS_2$ [10].

Comportement électrochimique. — La courbe de décharge du générateur $Cu_{0,50}Cr_{0,50}PS_3/LiClO_4$ 1 M dans CP/Li, montre (*fig.* 4) sous 400 $\mu A/cm^2$, une forte chute de la tension durant la décharge. Ceci correspond à une importante polarisation cathodique indiquant probablement une faible intercalation du lithium dans $Cu_{0,50}Cr_{0,50}PS_3$. Cependant, le rôle du solvant électrolytique pouvant s'avérer primordial dans le fonctionnement d'un tel système, des générateurs boutons utilisant d'autres solvants (dioxalane, DME, DMSO) sont en cours d'étude.

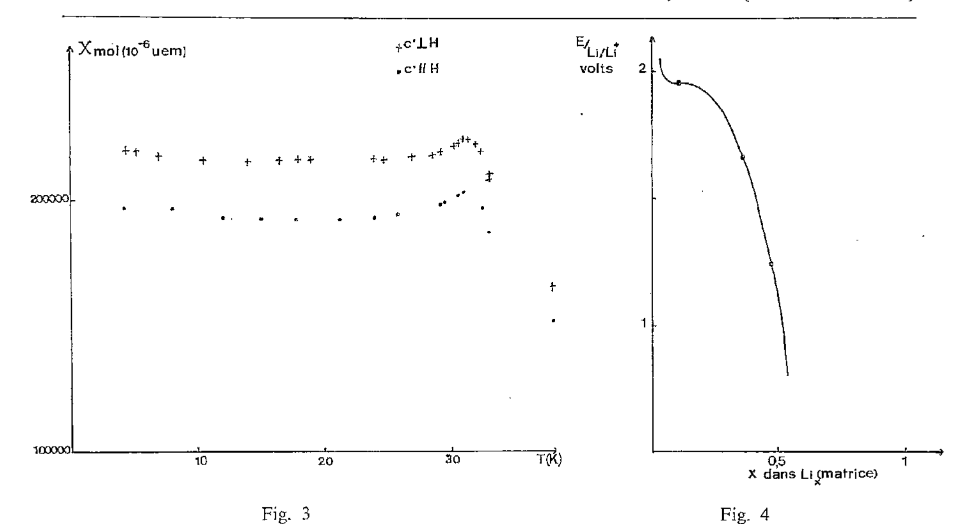


Fig. 3

Fig. 4

Fig. 3. — Courbes $\chi = f(T)$, $c'_{//}$ H et $c'_{\perp}$ H.

Fig. 4. — Courbe de décharge du générateur $Cu_{0,50}Cr_{0,50}PS_3/LiClO_4$ 1 M dans CP/Li.

CONCLUSION. — $Cu_{0,50}Cr_{0,50}PS_3$ est un nouveau composé à structure lamellaire. Cette phase a été préparée dans le but initial de déterminer ses qualités en tant que positive dans un système électrochimique ayant le lithium comme négative. La forte polarisation observée, au cours de la décharge de la batterie $Cu_{0,50}Cr_{0,50}PS_3/LiClO_4$ dans CP/Li, montre des caractéristiques très inférieures aux matériaux MPX_3 antérieurement étudiés au laboratoire [6].

Les courbes magnétiques observées à basse température rappellent celles relatives à $Fe_{0,50}TiS_2$: un modèle mettant en jeu la compétition de couplages ferromagnétiques et antiferromagnétiques n'est donc pas à exclure, ce qui ne saurait surprendre dans un matériau lamellaire.

M. Gorochov a mis à notre disposition son appareillage pour la réalisation d'une partie des mesures magnétiques.

(*) Remise le 17 novembre 1980.

[1] H. HAHN et W. KLINGEN, *Natürwissen.*, 52, 1965, p. 494.
[2] W. KLINGEN, R. OTT et H. HAHN, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 396, 1973, p. 271.
[3] R. NITSCHE et P. WILD, *Mat. Res. Bull.*, 5, 1970, p. 419.
[4] C. D. CARPENTIER et R. NITSCHE, *Mat. Res. Bull.*, 9, 1974, p. 401.
[5] B. E. TAYLOR, J. STEGER et A. WOLD, *J. Sol. State Chem.*, 7, 1973, p. 461.
[6] R. BREC, D. M. SCHLEICH, G. OUVRARD, A. LOUISY et J. ROUXEL, *Inorg. Chem.*, 18, 1979, p. 1814.
[7] R. BREC, G. OUVRARD, A. LOUISY et J. ROUXEL, *Ann. Chim. Fr.*, 5, 1980, p. 499.
[8] A. H. THOMPSON et M. S. WITTINGHAM, *Mat. Res. Bull.*, 12, 1977, p. 741.
[9] P. J. S. FOOT, J. SURADI et P. A. LEE *Mat. Res. Bull.*, 15, 1980, p. 189.
[10] M. DANOT, J. ROUXEL et O. GOROCHOV, *Mat. Res. Bull.*, 9, 1974, p. 1383.

Laboratoire de Chimie des Solides, L. A. n° 279,
2, rue de la Houssinière, 44072 *Nantes Cedex.*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polymérisation du méthylthiiranne par le système amorceur diéthylzinc-S(−) dihydroxy-2.2′ binaphtyle-1.1′ : un exemple de stéréoélection presque parfaite.* Note (*) de **Maurice Sepulchre, Klaus Hintzer, Volker Schurig** et **Nicolas Spassky**, transmise par Pierre Sigwalt.

L'utilisation du S(−) hydroxy-2.2′ binaphtyle-1.1′ comme composante chirale de l'amorceur dans la polymérisation du méthylthiiranne racémique a permis d'obtenir des taux de stéréoélection très élevés. Le monomère non consommé à demi-réaction présente une pureté optique de 85 %. Un polymère optiquement pur a pu être isolé. Ces résultats indiquent qu'un choix presque parfait de l'énantiomère S du méthylthiiranne est obtenu avec cet amorceur.

Very high stereoelectivities are observed when using S(−) 2,2′-dihydroxy 1,1′-binaphthyl as chiral component of the initiator in the polymerization of racemic methylthiirane. At half-reaction the unreacted monomer has an optical purity of 85 %. A large fraction of optically pure polymer was isolated. These results indicate that an almost ideal choice for the S enantiomer of methylthiirane is performed by the initiator.

Lorsqu'un monomère racémique est polymérisé en présence d'un amorceur optiquement actif, ce dernier choisit préférentiellement l'un des énantiomères pour l'incorporer dans la chaîne macromoléculaire. Une telle polymérisation est appelée stéréoélective et elle correspond à une véritable réaction de dédoublement puisqu'on obtient un polymère enrichi en l'un des énantiomères et que le monomère qui n'a pas réagi est enrichi en énantiomère de configuration opposée. Ce type de polymérisation a été appliqué avec succès au cas des hétérocycles à trois ou quatre atomes tels les thiirannes, les oxirannes et les β-propiolactones ([1], [2]). Parmi les thiirannes, le méthylthiiranne ou sulfure de propylène a été le plus étudié. Les amorceurs les plus efficaces résultent de la réaction d'un dérivé organométallique tel le diéthylzinc avec un diol-1.2 optiquement actif. Parmi ces derniers c'est le R(−) diméthyl-3.3 butanediol-1.2 « R(−)DMBD » qui a donné les meilleurs résultats [3]. On évalue l'efficacité de la stéréoélection d'après la pureté optique du monomère qui n'a pas réagi pour une conversion donnée. On peut ainsi définir un coefficient de stéréoélection r qui exprime le choix préférentiel de l'amorceur pour l'un des énantiomères (on admet une loi cinétique d'ordre un pour chaque énantiomère [1]). La variation de la pureté optique du monomère qui n'a pas réagi (α/α_0) en fonction de la conversion (x) obéit à l'équation :

$$(1-x)^{r-1}=\frac{1+\alpha/\alpha_0}{(1-\alpha/\alpha_0)^r}$$

d'où l'on peut facilement déduire r connaissant les données expérimentales α/α_0 et x.

Pour l'amorceur préparé avec le R(−)DMBD, le coefficient de stéréoélection r est égal à 2,3, ce qui correspond à une pureté optique du monomère isolé à demi-réaction de 30 % environ.

Dans la présente Note nous décrivons les résultats obtenus récemment en utilisant comme agent chiral le S(−) dihydroxy-2.2′ binaphtyle-1.1′. Ce dernier a été préparé d'après la méthode décrite par Cram et coll. [4]. Sa pureté optique est estimée à 97-98 %.

L'amorceur s'obtient en faisant réagir pendant 2 h en quantités équimoléculaires le binaphtol avec le diéthylzinc en solution dans un solvant hydrocarboné. Les polymérisations sont effectuées dans des appareils scellés sous vide suivant des techniques déjà décrites [3]. Les résultats sont présentés dans le tableau.

Les polymérisations sont rapides puisqu'on obtient plus de 50 % de conversion en 10 mn à température ambiante et 25 % environ de conversion en 1 h en opérant à −33°C. Les polymères obtenus sont lévogyres ce qui correspond à un choix préférentiel de l'énantiomère S par l'amorceur. D'après la pureté optique des monomères résiduels, on peut établir la stéréoélectivité du processus : les valeurs de r obtenues varient de 12 à 20. La dispersion observée est due d'une part au caractère hétérogène de l'amorceur et d'autre part aux incertitudes expérimentales portant sur la détermination des activités optiques et des rendements et qui, dans ce cas précis, ont une incidence importante sur la valeur calculée de r.

On peut remarquer qu'à 67 % de conversion on isole un monomère présentant l'activité optique la plus élevée obtenue jusqu'à présent (+51, 77° | liq. pur, *dm* |), ce qui nous a amenés à fixer la valeur du pouvoir rotatoire α_0 de l'énantiomère R pur à +52° (liq. pur, *dm*).

A demi-réaction, la pureté optique du monomère qui n'a pas réagi est de 85 %. Si l'amorceur faisait un choix exclusif de l'énantiomère S, on devrait recueillir à demi-réaction de l'énantiomère R optiquement pur. Les valeurs expérimentales trouvées indiquent que nous ne sommes pas très éloignés de ce résultat.

Les polymères obtenus présentent une activité optique et une cristallinité très élevées. Les produits issus de la polymérisation à basse température (−33°C) présentent un intérêt particulier. Deux fractions ont pu être isolées par solubilité sélective dans le toluène et le chloroforme. L'une des fractions, insoluble dans le toluène, soluble dans le chloroforme ($|\alpha|_D^{25}$: −198; C : 0,42; $CHCl_3$) correspond à du polymère optiquement pur de configuration S. C'est la première fois qu'un tel fractionnement du polyméthylthiiranne est réalisé. Ce polymère présente un point de fusion de 62-63°C, qui est de 10°C plus élevé que les produits les plus cristallins préparés à ce jour. L'autre fraction du polymère, soluble dans le toluène, présente également une pureté optique élevée (85 %) et un point de fusion légèrement inférieur (60-61°C).

TABLEAU

Polymérisation du méthylthiiranne racémique avec le système amorceur obtenu par réaction du diéthylzinc avec le S-dihydroxy-2.2′ binaphtyle-1.1′. Les polymérisations ont été effectuées en solution dans le toluène. Concentration du monomère $[M_0]=1{,}6$ mol. Concentration de l'amorceur $[C_0]/[M_0]=0{,}012$ en moles.

Polymérisation			Monomère résiduel		Polymère					
					$[\alpha_p]_D^{25}$					
Température (°C)	Durée (h)	Rdt (%)	$\alpha_M{}_D^{25}$ (liq. pur, *dm*)	Conf.	(C_6H_6)	($CHCl_3$)	Conf.	[η] ([c])	F (°C)	r ([d]) (calc.)
20	0,25	67	+51,77°	R	−103		S	2,0	52	16
20	0,117	52,5	+43,91°	R	−133		S	2,2	53	20
−33	1	23,7	+13°	R	fr. A ([a]) : −151	−170	S	–	61	12
					fr. B ([b]) : ins.	−198	S	–	63	

([a]) Soluble dans le toluène, 70 % du total.
([b]) Insoluble dans le toluène, soluble dans le chloroforme, 30 % du total.
([c]) Dans le benzène à 25°C.
([d]) Calculé d'après l'équation (1).

Les résultats que nous avons obtenus confirment le rôle fondamental de la composante chirale de l'amorceur dans les processus de stéréoélection. Le binaphtol présente une structure rigide permettant des réactions de reconnaissance chirale de haute sélectivité. Ces propriétés ont été mises à profit par Cram dans la préparation d'éthers-couronnes chirales

capables de complexer sélectivement notamment des sels d'aminoesters [4]. Des réductions asymétriques de composés à groupement carbonyle prochiral par l'intermédiaire de complexes $LiAlH_4$-binaphtol ont été réalisés avec une très haute énantiosélectivité [5].

Des modèles de structure expliquant la complexation préférentielle ont été proposés. Dans notre cas la situation est bien plus complexe, puisque les amorceurs sont sous forme d'agrégats, la réaction se déroulant en phases hétérogènes. Seule une faible fraction de l'amorceur (environ 10^{-3}) est utilisée. On peut néanmoins envisager que des sites actifs se trouvent à la périphérie de l'agrégat sous forme de binaphtolate de zinc. Dans l'étape de stéréoélection, le monomère se complexerait sur l'atome métallique.

Du fait des conditions stériques très strictes imposées par l'encombrement du binaphtol, l'un des énantiomères est placé dans des conditions bien plus favorables pour l'accès au site. On obtient ainsi le choix presque exclusif de l'énantiomère S qui est conforme à la règle générale d'homochiralité que nous avons proposée pour les polymérisations stéréoélectives [2]. Le méthylthiiranne et le binaphtol semblent donc être des partenaires pour lesquels la reconnaissance chirale est presque parfaite. En ce sens, ces réactions se rapprochent des processus enzymatiques.

Les polymérisations d'autres monomères hétérocycliques sont actuellement à l'étude avec le même système amorceur.

(*) Remise le 8 décembre 1980.

[1] M. SEPULCHRE, N. SPASSKY et P. SIGWALT, *Israel J. Chem.*, 15, 1977, p. 38.

[2] N. SPASSKY, A. LEBORGNE, A. MOMTAZ et M. SEPULCHRE, *J. Polym. Sc., Polymer Chem. Ed.*, 18, 1980, p. 3089.

[3] A. DEFFIEUX, M. SEPULCHRE, N. SPASSKY et P. SIGWALT, *Makrom. Chem.*, 175/2, 1974, p. 339.

[4] E. P. KYBA, G. W. GOKEL, F. DE JONG, K. KOGA, L. R. SOUSA, M. L. SIEGEL, L. KAPLAN, G. D. Y. SOGA et D. J. CRAM, *J. Org. Chem.*, 42, 1977, p. 4173.

[5] R. NOYORI, I. TOMINO et Y. TANIMOTO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101, 1979, p. 3129.

M. S. et N. S. : *Laboratoire de Chimie macromoléculaire associé au C.N.R.S., L.A. n° 24, Université Pierre-et-Marie-Curie, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05;*

K. H. et V. S. : *Institut für Organische Chemie, Morgenstelle 18, D 7400 Tübingen, R.F.A.*

CRISTALLOCHIMIE. — *Méthyl-2 phényl-5 triazaphosphole-1.2.4.3 : structure cristalline.* Note (*) de **Jean-Pierre Legros, Yves Charbonnel** et **Jean Barrans,** présentée par Fernand Gallais.

La structure cristalline de ce composé comporte des entités moléculaires monomères où l'atome de phosphore (III) est dicoordonné. La planéité du cycle triazaphosphole et les valeurs des longueurs de liaison confirment l'hypothèse d'une délocalisation du système électronique Π sur le cycle. Comparé à son isomère méthylé en 1, il apparaît que les longueurs de liaison sont analogues mais que l'angle N—P—N est plus fermé.

The crystal structure of the title compound is built of monomeric molecules where the phosphorus (III) atom is dicoordinated. The planarity of the triazaphosphole ring and the values of the bond lengths agree with the hypothesis of a delocalized Π electron system. The title compound exhibits similar bond lengths with the methyl-1 isomer but a smaller N—P—N angle.

Les composés du phosphore dicoordonné, d'obtention assez récente, semblent généralement stabilisés soit par encombrement stérique, comme dans le phosphazène $((CH_3)_3Si)_2N-P=N-Si(CH_3)_3$ **1** où la dimérisation en diazadiphosphétidine est empêchée par la présence des groupements très encombrants triméthylsilyle [1]; soit par délocalisation électronique partielle comme dans la phosphorine **2**  [2] et ses dérivés substitués [3].

Les dérivés du triazaphosphole-1.2.4.3 substitués en 5 et 1 (ou 2) [4] appartiennent probablement au deuxième groupe. La réactivité des dérivés substitués en 5 et 1 (isomères α) est très différente de celle des dérivés substitués en 5 et 2 (isomères β) [4]. Cette différence ne s'explique pas par des considérations d'ordre simplement stérique, aussi une étude approfondie par diffraction des rayons X sur monocristal s'imposait-elle afin de mener à bien une analyse théorique comparative. Dans un précédent article nous avons décrit [5] la structure du méthyl-1 phényl-5 triazaphosphole-1.2.4.3 (isomère β). La présente Note est relative à son isomère méthylé en 2 (isomère α).

Partie expérimentale. — Le composé a été préparé par la méthode décrite antérieurement [4]. Les cristaux ont été obtenus par sublimation lente en tube scellé sous vide; la partie inférieure du tube était portée à 70°C, l'autre extrémité se trouvant à température ambiante. Ces cristaux, très hygroscopiques, ont été manipulés en boîte à gants sèche et scellés dans des tubes de Lindemann. L'étude radiocristallographique, conduite sur chambre de précession, permet de préciser le système cristallin, monoclinique, le groupe spatial, $P2_1/c$, et les paramètres de la maille cristalline dont les valeurs affinées sont :

$$a=7,780(7)\,\text{Å},\quad b=12,519(3)\,\text{Å},\quad c=9,315(3)\,\text{Å},\quad \beta=104,6(1)°.$$

Les données nécessaires à la détermination structurale ont été collectées à l'aide d'un diffractomètre automatique « CAD 4 » en utilisant la radiation K_α du molybdène. La structure cristalline, résolue par méthodes directes, a été affinée par moindres carrés avec inversion de la matrice complète. Le cycle benzénique a été traité en groupe rigide, chaque atome étant affecté d'un facteur de température isotrope individuel. Le facteur de fiabilité final était $R=6,2\,\%$ pour 1 249 réflexions $(I>3\sigma(I))$ et 84 variables. Les paramètres atomiques finaux figurent dans les tableaux I et II.

TABLEAU I

Coordonnées atomiques et facteurs de température pour les atomes indépendants. Les écarts-standards, indiqués entre parenthèses, affectent le dernier chiffre dans ce tableau et le suivant. Le facteur de température anisotrope est de la forme exp $-(\beta_{11} h^2 + \beta_{22} k^2 + \beta_{33} l^2 + 2\beta_{12} hk + 2\beta_{13} hl + 2\beta_{23} kl)$.

Atome	x	y	z	β_{11} ou B(Å²)	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
P	0,9369(2)	0,5829(1)	0,2988(1)	0,0208(3)	0,0079(1)	0,0127(2)	0,0001(1)	0,0008(2)	0,0003(3)
N(1)	0,8845(5)	0,4819(3)	0,1883(4)	0,0169(7)	0,0064(3)	0,0135(5)	0,0009(4)	0,0027(5)	0,0013(3)
N(2)	0,7500(4)	0,6205(3)	0,0395(4)	0,0143(6)	0,0054(2)	0,0114(5)	-0,0001(1)	0,0030(4)	0,0001(1)
N(3)	0,8268(4)	0,6680(3)	0,1705(4)	0,0150(7)	0,0059(3)	0,0125(5)	-0,0007(3)	0,0037(5)	-0,0006(3)
C(7)	0,7848(5)	0,5167(3)	0,0554(5)	0,0125(7)	0,0054(3)	0,0124(6)	-0,0005(4)	0,0044(5)	0,0006(3)
C(8)	0,8059(9)	0,7836(4)	0,1807(7)	0,027(1)	0,0056(4)	0,0166(9)	0,0003(3)	0,0029(9)	-0,0015(5)
H(7)	-0,150 (7)	0,807 (4)	0,280 (6)	4 (1)					
H(8)	-0,293 (9)	0,806 (6)	0,150 (8)	6 (2)					
H(9)	-0,159 (8)	0,826 (5)	0,094 (7)	6 (2)					

TABLEAU II

Paramètres du groupe rigide et paramètres atomiques dérivés. x_c, y_c et z_c sont les coordonnées fractionnaires de l'origine du groupe rigide. Les angles d'orientation du groupe δ, ε et η (radians) ont été définis par S. J. La Placa et J. A. Ibers, *Acta Cryst.*, 18, 1965, p. 511.

Paramètres du groupe rigide

Groupe	x_c	y_c	z_c	δ	ε	η
Phényle	0,6509(3)	0,3738(2)	-0,1873(2)	-2,494(2)	-2,749(2)	2,286(2)

Paramètres atomiques dérivés

Atome	x	y	z	B(Å²)	Atome	x	y	z	B(Å²)
C(1)	0,7154(4)	0,4434(2)	-0,0696(3)	3,38(7)	H(2)	0,8553(5)	0,3130(3)	0,0266(3)	2,3(9)
C(2)	0,7723(4)	0,3377(2)	-0,0602(3)	4,39(9)	H(3)	0,7468(6)	0,1959(2)	-0,1715(5)	6,5(9)
C(3)	0,7079(4)	0,2681(2)	-0,1779(3)	5,3 (1)	H(4)	0,5424(6)	0,2566(3)	-0,3854(4)	6,2(9)
C(4)	0,5864(4)	0,3041(2)	-0,3051(3)	5,2 (1)	H(5)	0,4465(5)	0,4345(3)	-0,4013(3)	3,8(9)
C(5)	0,5294(4)	0,4099(2)	-0,3145(3)	5,0 (1)	H(6)	0,5550(5)	0,5517(2)	-0,2032(4)	2,6(9)
C(6)	0,5939(4)	0,4795(2)	-0,1967(3)	4,07(9)					

DESCRIPTION DE LA STRUCTURE ET DISCUSSION. — Le composé étudié (isomère α), comme son isomère β, est constitué d'entités moléculaires monomères s'empilant tête-bêche dans le cristal à une distance moyenne de 3,6 Å. La plus courte distance intermoléculaire (en dehors de distances H . . . H toutes supérieures à 2,5 Å) est une distance N . . . H égale à 2,85 Å; en particulier, l'atome extramoléculaire le plus proche de l'atome de phosphore est un atome d'hydrogène situé à 3,23 Å. L'atome de phosphore est donc bien dicoordonné. Ce résultat confirme ceux obtenus par ailleurs avec les techniques de spectrométrie de masse et de RMN [6]. Les caractéristiques principales de la molécule sont portées sur la figure 1. Le cycle

triazaphosphole est plan; les atomes qui le constituent s'écartent au plus de 0,006 Å de son plan moyen, et le carbone méthylique C (8) de 0,007 Å. La molécule elle-même est quasiment plane : en effet l'angle dièdre entre les cycles triazaphosphole et benzénique est égal à 9,0 (2)°. Les deux cycles sont réunis par la simple liaison C(1) — C(7), assez courte comme le laisse prévoir l'hybridation sp^2 des deux atomes de carbone.

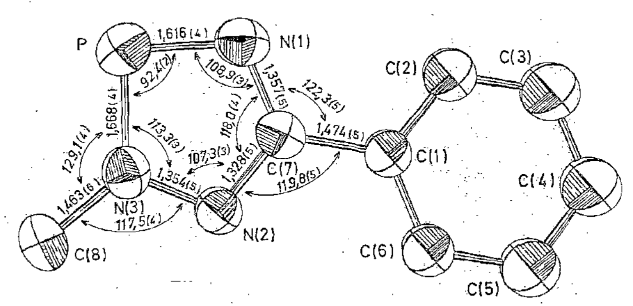


Fig. 1. — Structure moléculaire du méthyl-2 phényl-5 triazaphosphole-1.2.4.3. Les valeurs des principales distances interatomiques et des principaux angles sont données avec leurs écarts standards entre parenthèses. Les atomes d'hydrogène ne sont pas figurés.

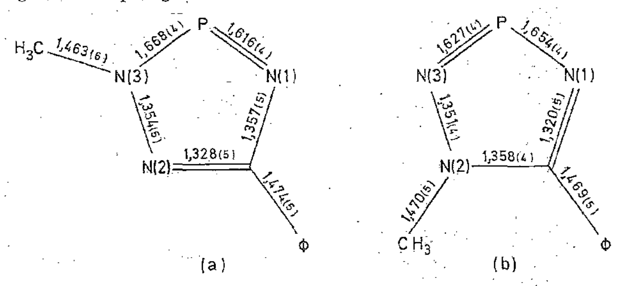


Fig. 2. — Comparaison entre les isomères méthyl-2 phényl-5 (*a*) et méthyl-1 phényl-5 (*b*).

Dans le cycle triazaphosphole on remarque d'abord la valeur de l'angle N — P — N = 92,4° (indiquant que l'atome de phosphore est peu hybridé) et l'état d'hybridation sp^2 de l'atome d'azote N(3). Les longueurs des liaisons P — N(1) et P — N(3), intermédiaires entre les longueurs de liaison P — N simple et double, sont légèrement mais significativement différentes. La même remarque s'applique aux liaisons C(7) — N(1) et C(7) — N(2). La planéité du cycle et le caractère intermédiaire des liaisons impliquent une délocalisation au moins partielle du système Π sur le cycle.

La comparaison de ces caractéristiques avec celles de l'isomère β appelle les remarques suivantes :

1° dans les deux cas le cycle triazaphosphole est plan et l'atome d'azote portant le groupement méthyle est hybridé sp^2;

2° l'angle dièdre entre les plans du cycle triazaphosphole et du cycle benzénique diffère beaucoup d'un isomère à l'autre : 48,4° pour l'isomère β et seulement 9,0° pour l'isomère α. Ceci traduit bien la diminution des contraintes stériques dues au voisinage des groupes méthyle et phényle;

3° les distances interatomiques sont remarquablement semblables pour les deux isomères (*fig*. 2). En particulier, la différence de longueur entre les liaisons formellement « simples » et

« doubles » est significative. Dans le cas des liaisons P—N cette différence est nettement plus importante pour l'isomère α (Δl = 0,052 (8) Å) que pour l'isomère β (Δl = 0,027 (8) Å);

4° l'angle N—P—N passe de 97,0° dans l'isomère β à 92,4° dans l'isomère α : on peut en conclure que l'atome de phosphore est peu hybridé et par conséquent que sa paire électronique libre est pratiquement « *s* ». Cette paire libre est donc assez diffuse, alors qu'elle est plus localisée dans l'isomère β.

Cette étude comparée des deux isomères ne suffit pas à expliquer, au niveau de la réactivité, les grandes différences de comportement. Une approche théorique basée sur les données conformationnelles du présent travail sera prochainement développée.

(*) Remise le 13 octobre 1980, acceptée le 24 novembre 1980.

[1] (*a*) E. Niecke et W. Flick, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 12, 1973, p. 585; (*b*) O. J. Scherer et W. Glässel, *Chem. Ber.*, 110, 1977, p. 3874.

[2] A. Ashe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 1971, p. 3293.

[3] G. Märkl, Ve *Int. Conf. Org. Phosph. Chem.*, Gdansk, 1974, publié dans *Phosphorus and Sulfur*, 3, (1), 1977, p. 77.

[4] Y. Charbonnel et J. Barrans, *Tetrahedron*, 32, 1976, p. 2039.

[5] J. P. Legros, Y. Charbonnel, J. Barrans et J. Galy, *Comptes rendus*, 286, série C, 1978, p. 319.

[6] Y. Charbonnel, *Thèse*, Toulouse, n° 656, 1975.

J.-P. L. : *Laboratoire de Chimie de Coordination du C.N.R.S.*, 205, *route de Narbonne*, 31400 *Toulouse;*

Y. C. et J. B. : *Laboratoire des Hétérocycles du Phosphore et de l'Azote*, *Université Paul-Sabatier*, 118, *route de Narbonne*, 31077 *Toulouse Cedex.*

CHIMIE MINÉRALE MOLÉCULAIRE. — *L'hexathiohypodiphosphate d'argent* $Ag_4P_2S_6$. Note (*) de **Patrick Toffoli** et **Parviz Khodadad**, présentée par Jean Wyart.

L'hexathiohypodiphosphate d'argent $Ag_4P_2S_6$ a été préparé à partir des éléments. Il cristallise dans le système monoclinique. Les paramètres de la maille sont : $a=6{,}552$ Å; $b=19{,}616$ Å; $c=11{,}797$ Å et $\gamma=93{,}58°$; groupe spatial $P2_1/b$. Le diagramme de Debye et Scherrer est décrit. Ce composé et $Ag_4P_2Se_6$, déjà décrit, ne peuvent pas être isostructuraux.

$Ag_4P_2S_6$ has been prepared from the elements. It crystallizes in the monoclinic system. Cell parameters are: $a=6.552$ Å; $b=19.616$ Å; $c=11.797$ Å; $\gamma=93.58°$; space groupe $P2_1/b$. The powder data are given. This compound and $Ag_4P_2Se_6$, already described, cannot be isostructural.

INTRODUCTION. — De nombreux composés contenant le groupement $(P_2X_6)^{4-}$ (X=S, Se) sont actuellement connus. Un premier groupe de composés de formule générale $M^{II}_2P_2X_6$ (M=Ca, Mg, Fe, Co, Ni, ...; X=S, Se) est décrit ([1], [2]). La structure de quelques-uns d'entre eux, tels que $Fe_2P_2S_6$ et $Fe_2P_2Se_6$ [3], $Hg_2P_2S_6$ et $Hg_2P_2Se_6$ [4], $Sn_2P_2S_6$ [5], $Sn_2P_2Se_6$, $Pb_2P_2S_6$ et $Pb_2P_2Se_6$ [6] a été établie. Se rattachent à la même classe de composés, $In_4(P_2S_6)_3$ [7] et $Ag_4P_2Se_6$ [8]. Nous avons décrit ce dernier et nous avons établi sa structure cristalline [9]. La présente étude porte sur son homologue soufré, $Ag_4P_2S_6$.

PRÉPARATION. — Le composé $Ag_4P_2S_6$ est obtenu à partir des éléments en utilisant un excès de phosphore et de soufre de l'ordre de 10 à 20 % par rapport aux quantités théoriquement nécessaires. Les produits initiaux sont mis en ampoule de silice vidée d'air et scellée, puis chauffés progressivement jusqu'à 500°C pendant 1 mois. L'ampoule est ensuite refroidie jusqu'à la température ambiante. Des cristaux transparents, teintés en jaune, se forment dans la partie supérieure du tube. Certains d'entre eux peuvent atteindre 1 mm de long.

Une analyse, réalisée sur des monocristaux, à l'aide d'une microsonde de Castaing (appareil « Camebax » de la Société « Cameca ») a donné les résultats indiqués dans le tableau I. Ils sont exprimés en pourcentages massiques.

TABLEAU I

Élément	Théorique pour $Ag_4P_2S_6$ (%)	Expérimental (%)
Ag	62,95	63,2
P	9,04	8,6
S	28,01	28,2

DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES. — L'étude d'un monocristal, à l'aide d'un rétigraphe et d'une chambre de Weissenberg, utilisant l'un et l'autre le rayonnement CuK_α, a mis en évidence un réseau de symétrie monoclinique. Les dimensions de la maille ont été précisées à l'aide d'un diffractomètre automatique « Enraf-Nonius CAD4 » à partir des données angulaires de quinze réflexions. Ces dimensions sont :

$$a=6{,}552(4)\,\text{Å},$$

$$b=19{,}616(8)\,\text{Å},$$

$$c=11{,}797(6)\,\text{Å},$$

$$\gamma=93{,}58(2)°.$$

Les deux conditions qui limitent l'existence des réflexions : $h\,k\,0$, $k=2\,n$ et $0\,0\,l$, $l=2\,n$, sont celles du groupe $P\,2_1/b$.

TABLEAU II

Interprétation du diagramme de Debye et Scherrer.

I	d_{obs}(Å)	d_{calc}(Å)	$h\ k\ l$
f.	5,701	5,710	0 3 1
		5,699	1 0 1
f.	5,558	5,583	$\bar{1}$ 2 0
		5,554	$\bar{1}$ 1 1
f.	4,899	4,894	0 4 0
m.	4,526	4,521	0 4 1
m.	4,381	4,376	0 3 2
f.	4,236	4,228	1 1 2
F.	4,044	4,055	$\bar{1}$ 2 2
		4,035	$\bar{1}$ 4 0
m.	3,861	3,855	0 1 3
f.	3,803	3,800	1 4 0
m.	3,771	3,767	0 4 2
m.	3,725	3,716	0 5 1
m.	3,709	3,704	$\bar{1}$ 3 2
f.	3,619	3,617	1 4 1
f.	3,569	3,563	1 3 2
f.	3,375	3,368	0 3 3
		3,366	1 0 3
m.	3,332	3,335	$\bar{1}$ 1 3
		3,330	$\bar{1}$ 4 2
F.	3,259	3,263	0 6 0
		3,262	0 5 2
		3,255	2 0 0
m.	3,219	3,215	$\bar{1}$ 2 3
m.	3,196	3,194	1 4 2
F.	3,152	3,152	1 2 3
		3,148	1 5 1
		3,148	$\bar{2}$ 2 0
F.	3,036	3,032	2 2 0
		3,032	$\bar{1}$ 3 3
f.	2,996	2,993	$\bar{1}$ 6 0
f.	2,956	2,953	1 3 3
		2,949	0 0 4
f.	2,900	2,901	$\bar{1}$ 6 1
		2,897	$\bar{2}$ 3 1
m.	2,859	2,858	1 5 2
		2,855	0 6 2
f.	2,846	2,847	1 6 0
f.	2,802	2,798	2 1 2
f.	2,781	2,777	$\bar{2}$ 2 2
f.	2,764	2,767	1 6 1
		2,763	2 3 1
m.	2,735	2,733	1 4 3
m.	2,691	2,697	2 2 2
f.	2,673	2,671	$\bar{1}$ 1 4

([a]) Intensités évaluées visuellement.

Le tableau II donne l'interprétation du diagramme de Debye et Scherrer obtenu avec une chambre de Guinier utilisant la radiation $CuK\alpha_1$.

La masse volumique de ce composé n'a pu être mesurée, car il est difficile d'en obtenir une masse homogène suffisante. Le rapport des volumes des mailles de $Ag_4P_2S_6$ (1 513 Å^3) et de $Ag_4P_2Se_6$ (1 082 Å) [8] est égal à 1,40. La maille de $Ag_4P_2Se_6$ contient quatre unités formulaires. Les atomes de soufre étant plus petits que les atomes de sélénium, on peut admettre, à titre d'hypothèse, la présence de six unités formulaires $Ag_4P_2S_6$ dans la maille. La masse volumique calculée est alors de 4,52 g.cm^{-3}.

Un nouveau thiophosphate apparaît donc dans le système Ag-P-S à côté de $Ag_2P_2S_6$ [10], $Ag_4P_2S_7$ [11] et de Ag_7PS_6 [12] que nous avons déjà mis en évidence. Cette étude préliminaire montre que, malgré la ressemblance chimique entre les deux composés, les données cristallographiques différencient $Ag_4P_2S_6$ de son homologue $Ag_4P_2Se_6$ ($a=14,169$ Å, $b=11,597$ Å, $c=6,585$ Å, groupe spatial $P\,2_12_12_1$). Nous poursuivons cette étude en vue d'établir la structure cristalline de $Ag_4P_2S_6$ car, à notre connaissance, aucune structure de composé de formule $M^I_4P_2S_6$ n'a encore été résolue.

(*) Remise le 24 novembre 1980.

[1] W. KLINGEN, *Thèse de Doctorat*, Université Hohenheim, R.F.A., 1969.
[2] W. KLINGEN, R. OTT et H. HAHN, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, n° 396, 1973, p. 271-278.
[3] W. KLINGEN, G. EULENBERGER et H. HAHN, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, n° 401, 1973, p. 97-112.
[4] M. Z. JANDALI, G. EULENBERGER et H. HAHN, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, n° 447, 1978, p. 105-118.
[5] G. DITTMAR et H. SCHÄFER, *Z. Naturforschg.*, n° 29b, 1974, p. 312-317.
[6] C. D. CARPENTIER, *Thèse de Doctorat*, Université Albert-Ludwig, R.F.A., 1974.
[7] R. DIEHL et C. D. CARPENTIER, *Acta Cryst.*, B34, 1978, p. 1097-1105.
[8] P. TOFFOLI et P. KHODADAD, *Comptes rendus*, 285, série C, 1977, p. 559.
[9] P. TOFFOLI, P. KHODADAD et N. RODIER, *Acta Cryst.*, B34, 1978, p. 1779-1781.
[10] P. TOFFOLI, P. KHODADAD et N. RODIER, *Acta Cryst.*, B34, 1978, p. 3561-3564.
[11] P. TOFFOLI, P. KHODADAD et N. RODIER, *Acta Cryst.*, B33, 1977, p. 1492-1494.
[12] P. TOFFOLI et P. KHODADAD, *Comptes rendus*, 286, série C, 1978, p. 349.

Laboratoire de Chimie générale et minérale,
Faculté de Pharmacie,
9, *rue Jean-Baptiste-Clément*, 92290 *Châtenay-Malabry.*

CHIMIE ORGANIQUE : SYNTHÈSES. — *Synthèse d'une nouvelle pyrrolo* [1.2-*c*] *thiazolidine*. Note (*) de **Jean-François Robert** et **Jacques J. Panouse**, présentée par Alain Horeau.

Une nouvelle pyrrolo [1.2-*c*] thiazolidine est obtenue par la cyclisation inattendue de l'[(imino-2 phénacyl-3) thiazolidinylidène-4] acétate d'éthyle : il s'agit de l'éthoxycarbonyl-7 imino-3 phényl-6 pyrrolo [1.2-*c*] thiazolidine. Ce composé ne présente pas d'activité antifongique ou antiparasitaire intéressante.

New pyrrolo [1,2-*c*] *thiazolidine derivative is obtained by unexpected cyclisation of ethyl* [(2-*imino* 3-*phenacyl*) 4-*thiazolidinylidene*] *acetate into* 7-*ethoxycarbonyl* 3-*imino* 6-*phenyl pyrrolo* [1,2-*c*] *thiazolidine. This compound does not present interesting fongicidal and parasiticidal properties.*

Ces travaux s'insèrent dans le cadre de recherches en série imidazo [2.1-*b*] thiazolique afin d'obtenir des composés doués de propriétés antiparasitaires et plus particulièrement anthelminthiques ([1] à [5]).

L'un des procédés retenus pour introduire un groupement aromatique en 6 du cycle imidazothiazolique consiste à cycliser l'intermédiaire **1** en **2** ([3], [5]). On peut aussi réduire **1** au niveau du carbonyle cétonique afin d'obtenir **3** qui se cyclise en **4**. Une transposition de

type allylique s'est produite dans la chaîne réactionnelle 1 → 3 → 4 que nous imputons à l'alcalinité du réactif réducteur [5]. Pour vérifier cette hypothèse nous avons traité 1 par l'ammoniaque : 5, produit transposé, prend naissance. Mais, après plusieurs recristallisations de 5, on observe une augmentation du point de fusion et une modification du spectre infrarouge et des signaux de RMN protonique. Il y a donc, au cours de la recristallisation, apparition d'un composé nouveau. L'analyse centésimale implique une déshydratation de 5 mais, d'après les données spectrales, le produit formé n'est pas 6 logiquement attendu ([3], [5]).

Il s'est formé une pyrrolo [1.2-*c*] thiazolidine 7, composé d'un type nouveau. On connaît d'ailleurs très peu d'hétérocycles à noyaux thiazole et pyrrole condensés ([6] à [9]).

Les arguments en faveur de la structure 7 relèvent principalement des données RMN protonique. En effet, si l'on admet la tautomérie $5 \leftrightarrows 5_1 \leftrightarrows 5_2 \leftrightarrows 5_3$, 8 qui résulterait de la cyclisation de 5_2 et 9 qui résulterait de la cyclisation de 5_3 paraissent peu probables car le déplacement chimique observé à $7{,}27.10^{-6}$ correspond à un proton appartenant à un système pyrrolique totalement aromatique qui dérive de 5_1 par cyclisation de type Dieckmann. S'il y avait une structure 8 ou 9, le déplacement chimique devrait être plus faible comme le montre l'analyse RMN de dérivés de type 6 ($\delta = 6{,}63.10^{-6}$) ([3], [5]).

Par ailleurs, le signal à $4{,}53.10^{-6}$ se situe dans des champs analogues à ceux des protons thiazolidiniques des composés de type 3 ($4{,}58.10^{-6}$) ou 5 ($4{,}63.10^{-6}$).

Les propriétés antifongiques et antiparasitaires de cette nouvelle pyrrolothiazolidine et de son bromhydrate se révèlent fort discrètes.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Bromhydrate d'(imino-2 phénacyl-3 thiazolyl-4) acétate d'éthyle 1 obtenu selon (3);

— (imino-2 phénacyl-3 thiazolidinylidène-4) acétate d'éthyle 5 obtenu selon (5);

— éthoxycarbonyl-7 imino-3 phényl-6 pyrrolo [2.1-*c*] thiazolidine 7 1 g de 5 est chauffé pendant 2 h dans l'éthanol à reflux. Après refroidissement on isole 0,8 g de cristaux jaune clair. Rdt 75 %. F 189-190°C. *Analyse* : $C_{15}H_{14}N_2O_2S$: calc. (%) : C, 62,94; H, 4,9; N, 9,79; O, 11,19; S, 11,19. Trouvé (%) : C, 63,23; H, 5,06; N, 9,88; O, 11,45; S, 11,20. Infrarouge : 3 290 cm^{-1} (ν=N—H); 1 715 cm^{-1} (νC=O ester); 1 650 cm^{-1} (νC=N); 1 140 cm^{-1} (νC—O). RMN (deutériochloroforme) $1{,}20.10^{-6}$ (t, CH_3Et), J=7 Hz; $4{,}18.10^{-6}$ (q, CH_2Et), J=7 Hz; $4{,}53.10^{-6}$ (s, 2 H en 1); $7{,}27.10^{-6}$ (s, 1 H en 5); $7{,}35.10^{-6}$ (m, 5 H phényliques); $8{,}15.10^{-6}$ (s, large=NH);

— bromhydrate d'éthoxycarbonyl-7 imino-3 phényl-6 pyrrolo [2,1-*c*] thiazolidine.

Une solution acétonique de 0,5 g de 7 est soumise à un dégagement d'acide bromhydrique naissant (action d'acide sulfurique sur du bromure de potassium). Il se forme un précipité que l'on recristallise de l'éthanol. Rdt 70 %. F 220-224°C. *Analyse* : $C_{15}H_{15}N_2O_2SBr$: calc. (%) : C, 49,04; H, 4,09; N, 7,63; O, 8,72; S, 8,72; Br, 21,80. Trouvé : C, 49,19; H, 4,27; N, 7,71; O, 8,72; S, 8,64; Br, 21,52. Infrarouge : 1 730 cm^{-1} (ν C=O ester); 1 670 cm^{-1} (ν C=N); 1 140 cm^{-1} (ν C—O). RMN ($DMSOd_6$) $1{,}20.10^{-6}$ (t, CH_3Et), J=7 Hz; $4{,}17.10^{-6}$ (q, CH_2Et), J=7 Hz; $4{,}80.10^{-6}$ (s, 2 H en 1); $7{,}38.10^{-6}$ (s, 5 H phényliques); $7{,}83.10^{-6}$ (s, H en 5); $9{,}00.10^{-6}$ (s, $\overset{\oplus}{N}H_2$).

(*) Remise le 17 novembre 1980.

[1] J. F. ROBERT et J. J. PANOUSE, *Comptes rendus*, 278, série C, 1974, p. 1289.

[2] J. F. ROBERT, S. COMBRISSON et J. J. PANOUSE, *Tetrahedron*, 31, 1975, p. 725-731.

[3] J. F. ROBERT, A. XICLUNA et J. J. PANOUSE, *Eur. J. Med. Chem.*, 10, 1975, p. 59-64.

[4] J. F. ROBERT et J. J. PANOUSE, *J. Heterocyclic Chem.*, 16, 1979, p. 1201-1207.
[5] J. F. ROBERT et J. J. PANOUSE, *J. Heterocyclic Chem.* (sous presse).
[6] V. P. ARYO, V. HONKAN et S. S. SHENOY, *Indian J. Chem.*, 14 B, 1976, p. 770-772.
[7] C. DIVORNE, P. JOLY et J. ROGGERO, *Comptes rendus*, 271, série C, 1970, p. 763.
[8] S. MCKENZIE, B. B. MOLLOY et D. H. REID, *J. Chem. Soc.*, (21), 1966, p. 1908-1913.
[9] N. ABE, T. NISHIWAKI et N. KOMOTO, *Chem. Letters*, 1980, p. 223-224.

Laboratoire de Chimie pharmaceutique,
U.E.R. des Sciences médicales et pharmaceutiques, 25030 *Besançon.*

CHIMIE PHYSIQUE ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE. — *Étude d'un nouveau revêtement ignifuge transparent pour le bois.* Note (*) de **Vijay Mohan Bhatnagar** et **Jean-Maurice Vergnaud**, présentée par Paul Laffitte.

Un revêtement ignifuge transparent est décrit. Il s'agit d'un système à trois composants essentiels : paraffines chlorées de viscosité élevée, acétobutyrate de cellulose, trimère de l'hexaméthylène diisocyanate. Le film est formé d'un réseau rigide de polyuréthane rempli de paraffines chlorées. Au contact de la flamme, les paraffines chlorées donnent des gaz ininflammables, et le réseau uréthane forme une croûte intumescente, empêchant l'oxygène d'aviver la flamme et protégeant le panneau de la chaleur. Les tests d'ignifugation sont satisfaisants.

A new transparent fire retardant coating is described. It consists of three essential components: resinous chlorinated paraffins, cellulose acetate butyrate and the trimer of hexamethylene diisocyanate. The coating seems to have a honeycomb-type structure of polyurethane and the chlorinated paraffin is included inside the tiny cells. Upon heating, chlorinated paraffin give off inflammable gases and with the honeycomb network as a crust, acts to prevent access of oxygen to the substrate article and further affords heat insulation thereto. Then the burning tests were found to be satisfying.

INTRODUCTION. — Un revêtement ignifuge doit constituer une protection effective contre le feu. Il ne rend pas incombustible le matériau qu'il revêt, mais il retarde l'inflammation d'un certain temps précieux devant permettre l'évacuation du personnel et l'arrivée des secours. L'action d'un revêtement ignifuge peut être double : réduire le débit d'arrivée d'air vers la flamme; isoler le matériau de la chaleur. Ceci peut être réalisé par une formulation du revêtement qui se décompose à la chaleur de la flamme en fournissant des gaz inertes, et en laissant sur le matériau une couche protectrice brûlant mal et faiblement conductrice de la chaleur.

L'objet de notre travail est de réaliser un revêtement ignifuge transparent pouvant être appliqué sur les boiseries. De nombreux revêtements ignifuges opaques ou colorés ont été décrits dans la littérature, mais très peu de revêtements transparents ont été étudiés. Ces revêtements transparents étaient réalisés à l'aide de résines urée-formol [1], de phosphoamide [2], des produits de la réaction de diisocyanates avec des diols halogénés [3] ou du mélange de pyrophosphate d'alkyles, de mélamine et de paraffines chlorées ([4], [5]).

COMPOSANTS DU REVÊTEMENT IGNIFUGE. — Les systèmes que nous avons étudiés sont à trois composants essentiels conservés dans deux pots différents et mélangés peu avant d'être répandus. Nous décrivons, ici, l'un de ces systèmes.

Premier réservoir :

34 %, acétobutyrate de cellulose « Eastman Chemicals »;

43 %, paraffine chlorée : chlorowax 70 « Diamond Shamrock Chemical »;

0,6 %, produits améliorant les qualités de surface.

Deuxième réservoir :

22,4 %, trimère de l'hexaméthylène diisocyanate « Desmodur N de Bayer ».

Nous avons trouvé que le HMDI est le meilleur diisocyanate pour maintenir la transparence du film et une bonne résistance aux intempéries et à la lumière. En fait, nous utilisons le produit provenant de trois molécules de HMDI et une molécule d'eau avec le départ d'une molécule de CO_2 « Desmodur N ». Le « Desmodur N » est très peu volatil et très peu toxique, contrairement au HMDI.

Le « Chlorowax 70 » (70 % en poids de Cl_2) a été choisi pour ses caractéristiques : il est un excellent ignifuge; il rend le film flexible et stable à la chaleur; il participe à la formation d'une intumescence solide au contact de la flamme.

L'acétobutyrate de cellulose a un poids moléculaire de 15 000, et contient peu de groupements hydroxyle.

FORMATION DU FILM. — Dès que les composants des deux pots sont mélangés et déposés sur le bois, plusieurs réactions ont lieu selon ce mécanisme hypothétique : la première étape est la réaction entre les groupements isocyanate du « Desmodur N » et les groupements hydroxyle de l'acétobutyrate de cellulose pour former un réseau uréthane; une réaction secondaire entre les isocyanates et l'eau de l'atmosphère avec formation de CO_2, transforme le film en une mousse fine. La deuxième étape est l'évaporation du solvant et l'élimination du CO_2 alors que le revêtement durcit sous l'effet de la polymérisation qui s'achève. A l'état final, le film se présente sous la forme d'un réseau dur de polyuréthane dont les cavités sont remplies de paraffine chlorée.

PROPRIÉTÉ IGNIFUGE DU FILM. — Deux couches sont déposées au pistolet sur des panneaux de bois, la seconde 24 h après la première (épaisseur : 6 mils).

Nous n'avons pas utilisé l'appareil décrit par la norme ASTM-E84 pour le test de l'ignifugation parce qu'il est trop grand, mais un appareil plus petit (2 pieds) [6] (« Corning-Pittsburgh. », U.S.A.) qui fournit des résultats comparables [7]. Lorsque les panneaux de bois sont mis au contact de la flamme, la position du front de la flamme le long du panneau est examinée toutes les 20 s et mesurée au bout de 4 mn (notée L panneau ignifugé). L'étalonnage du test est réalisé avec un panneau de Chêne clair (L Chêne) et un panneau d'amiante (L amiante).

La vitesse de propagation de la flamme sur un panneau ignifugé est calculée à l'aide de la relation 1 : (TP fl) :

$$\text{TP fl} = 100 \frac{\text{L panneau ignifugé} - \text{L amiante}}{\text{L panneau Chêne} - \text{L amiante}}. \qquad (1)$$

Les résultats peuvent être appréciés dans le tableau :

TABLEAU

Vitesse de propagation de la flamme

Matériaux	Sans revêtement	Avec ignifuge
Chêne clair	100	50
Peuplier	128	65
Pin Douglas	115	45
Bouleau	105	43
Contre-plaqué « Masonite »	90	41

L'influence de la quantité de paraffine chlorée dans la peinture et de l'épaisseur de la peinture sur la vitesse de propagation de la flamme a été étudiée sur des panneaux de Peuplier. La vitesse de propagation de la flamme diminue rapidement de façon sensiblement linéaire (de 128 à 75) avec le pourcentage de paraffine chlorée (de 0 à 20 %), et diminue ensuite très lentement (de 75 à 65) lorsque le pourcentage de paraffine chlorée passe de 20 à 40 %.

L'abaissement relatif de la vitesse de propagation de la flamme est sensiblement proportionnel à l'augmentation de l'épaisseur de la couche ignifuge (E). L'équation 2 est assez bien vérifiée avec k compris entre 0,5 et 0,6 mils pour une épaisseur comprise entre 0 et 6 mils :

$$\text{Ln} \frac{\text{TP fl}.\,\text{E}=0}{\text{TP fl E}} = k.\text{E}. \qquad (2)$$

Un fait intéressant mérite d'être noté. Lorsque le panneau est retiré du feu, le revêtement ignifuge est transformé en une croûte intumescente de carbone assez résistante. Cette croûte peut être éliminée par un brossage, et la surface du bois peut être alors recouverte d'un nouveau revêtement ignifuge.

(*) Remise le 8 décembre 1980.

[1] G. Quelle, Brit. Patent 862.569, mars 1961.
[2] R. E. Ellis, U.S. Patent 3.102.821, septembre 1963.
[3] C. C. Clark, U.S. Patent 3.365.420, janvier 1968.
[4] F. H. Thomas, U.S. Patent 3.422.046, janvier 1969.
[5] S. C. Juneja, Can. Patent 907.233, 8 août 1972.
[6] M. M. Levy, *J. Cell. Plat.*, avril 1967.
[7] H. L. Vandersall, *J. Pt. Tech.*, 39, 1967, p. 494.

Laboratoire de Chimie industrielle, U.E.R. de Sciences, Université de Saint-Étienne, 23, *rue du Docteur Paul-Michelon*, 42023 *Saint-Étienne Cedex*.

CINÉTIQUE. — *Modification de la cinétique d'hydratation de l'aluminate monocalcique en présence de carbonate de calcium.* Note (*) de **Michel Murat, Alfredo Negro** et **Alessandro Bachiorrini**, transmise par Paul Hagenmuller.

L'addition de carbonate de calcium à l'aluminate monocalcique modifie la réaction d'hydratation : il se forme simultanément plusieurs hydrates (aluminates et carbo-aluminate) à des échéances nettement plus courtes, même lorsque l'aluminate anhydre est en excès par rapport à la stœchiométrie correspondant à la formulation du carbo-aluminate hydraté $3\,CaO.Al_2O_3.CaCO_3.11\,H_2O$.

The addition of calcium carbonate to monocalcium aluminate modifies the hydration reaction: several hydrates (aluminates and carboaluminate) are formed simultaneously and more quickly, even when the anhydrous calcium aluminate is in excess with respect to the stoichiometric ratio corresponding to the formulation of hydrated carboaluminate $3\,CaO.Al_2O_3.CaCO_3.11\,H_2O$.

L'hydratation de l'aluminate monocalcique $CaAl_2O_4$, constituant principal des ciments alumineux, conduit à la formation d'hydrates hexagonaux ($CaO.Al_2O_3.10\,H_2O$ et $2\,CaO.Al_2O_3.8\,H_2O$) qui se transforment lentement en hydrate cubique $3\,CaO.Al_2O_3.6\,H_2O$, ce qui provoque un affaiblissement des propriétés mécaniques des bétons de ciment alumineux au cours du temps [1]. Pour remédier à cet inconvénient, on peut associer aux ciments alumineux des agrégats calcaires, lesquels conduisent à la formation de quantités importantes de carbo-aluminate hydraté $3\,CaO.Al_2O_3.CaCO_3.11\,H_2O$ au dépens des hydrates hexagonaux. Le carbo-aluminate ne se transforme pas ultérieurement en aluminate cubique, on assiste donc à une amélioration des résistances mécaniques du béton ([2]-[3]).

Cette Note tente d'expliciter les changements apportés par la présence de carbonate de calcium dans la cinétique d'hydratation à court terme de l'aluminate monocalcique. Ce dernier a été préparé par réaction à l'état solide à haute température et a déjà fait l'objet d'un certain nombre d'investigations ([4]-[5]).

La réaction d'hydratation des mélanges de cet aluminate avec des carbonates de calcium de propriétés minéralogiques différentes (tableau) a été suivie par calorimétrie isotherme (appareillage mis au point et construit au Laboratoire pour l'étude de l'hydratation des sulfates de calcium [6]-[7]).

TABLEAU

Caractéristiques minéralogiques des carbonates de calcium utilisés

Origine	Granulométrie (μm)	Surface spécifique B.E.T. ($m^2.g^{-1}$)	Morphologie des grains
Merck p. a.	15- 50	0,92	Bien formés et massifs
Carlo-Erba	15-150	0,97	Très mal formés
Prolabo précipité	20- 30* 4**	1,19 —	Agrégats * de microcristallites ** bien formés
Naturel oolithique	100* 0,5-2**	2,34 —	Sphérules * constituées de microcristallites ** assez mal formés

L'échantillon (1 g) est placé dans la cellule laboratoire du calorimètre et l'eau est introduite sur l'échantillon à l'aide d'une seringue au temps $t = 0$ lorsque l'équilibre thermique est établi (rapport eau/solide égal à l'unité). Tous les essais sont effectués à $21 \pm 0,1$°C. Le pic calorimétrique associé à la réaction d'hydratation est caractérisé par les valeurs t_0 et t_{max} correspondant respectivement à son début et à son maximum.

La nature des phases formées est vérifiée par diffraction X sur une série d'échantillons hydratés dans les mêmes conditions qu'en calorimétrie mais dont l'hydratation est stoppée à des échéances données selon un protocole déjà écrit ([2], [4]).

Résultats expérimentaux et interprétation. — L'hydratation de l'aluminate monocalcique est un phénomène relativement lent (valeur de t_{max} voisine de 10 h à 21°C). La phase hydratée obtenue dans ces conditions de température est essentiellement $CaO.Al_2O_3.10\,H_2O$, à côté de petites quantités de $2\,CaO.Al_2O_3.8\,H_2O$ et de gibbsite. L'addition de carbonate de calcium à l'aluminate de départ conduit à l'apparition du carbo-aluminate de calcium hydraté.

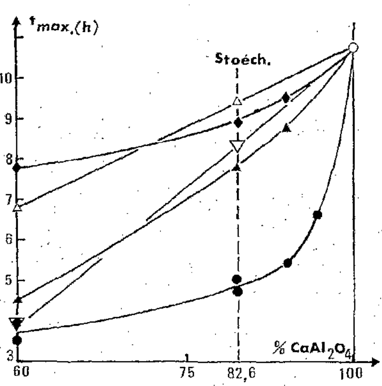


Fig. 1. — Variations de t_{max} en fonction de la teneur en aluminate monocalcique dans les mélanges aluminate/carbonate de calcium. ○, aluminate seul; ●, $CaCO_3$ oolithique; ▲, $CaCO_3$ « Carlo Erba »; ◆, $CaCO_3$ « Merck » p. a.; ▽, $CaCO_3$ « Prolabo » précipité; △, aragonite naturelle broyée.

Si on utilise des mélanges aluminate/carbonate dans le rapport massique 50/50 (valeur adoptée par l'un d'entre-nous dans une étude antérieure concernant le comportement à l'hydratation de mélange de ciment alumineux et de granulats calcaires ou siliceux [2]-[3]), on constate une nette accélération du phénomène d'hydratation [diminution de t_0 et de t_{max} par rapport aux valeurs obtenues avec $CaAl_2O_4$ pur (*fig.* 1)]. Cette diminution est fonction des caractéristiques minéralogiques du carbonate utilisé, les échéances d'hydratation les plus courtes étant obtenues avec le calcaire oolithique, lequel présente la granulométrie la plus fine et la surface spécifique la plus élevée. Le pic calorimétrique est moins haut et plus étalé dans le temps que dans le cas de l'hydratation de l'aluminate seul (*fig.* 2). Avec des mélanges stœchiométriques ($3\,CaAl_2O_4 + 1\,CaCO_3$, soit un rapport massique 82,6/17,4), on observe des échéances un peu moins courtes que précédemment : la valeur du rapport t_{max} (mélange)/t_{max} (aluminate seul) n'est pas constante mais varie selon l'origine du carbonate et le pic calorimétrique présente une forme beaucoup plus voisine de celle observée en hydratant l'aluminate seul. Avec des mélanges sous-stœchiométriques en carbonate (masse d'aluminate supérieure à 82,6 % dans le mélange), le raccourcissement des échéances d'hydratation est encore manifeste, mais le fait marquant est que l'on n'observe qu'*un seul pic* calorimétrique

alors que l'on pourrait s'attendre à deux pics successifs, le premier correspondant à la formation du carbo-aluminate, le second à l'hydratation à plus long terme de l'aluminate monocalcique résiduel. Il semble donc qu'il y ait simultanéité des réactions de formation du carbo-aluminate et de formation des aluminates hydraté.

L'identification, par diffraction X, des produits d'hydratation à court terme (10 h) des mélanges aluminate/carbonate montre que le carbo-aluminate hydraté $3CaO.Al_2O_3.CaCO_3.11\ H_2O$ est le constituant essentiel formé pour des mélanges 50/50. Dans le cas des mélanges stœchiométriques apparaissent également l'aluminate $CaO.Al_2O_3.10\ H_2O$ et de petites quantités de $2CaO.Al_2O_3.8\ H_2O$. Pour le mélange

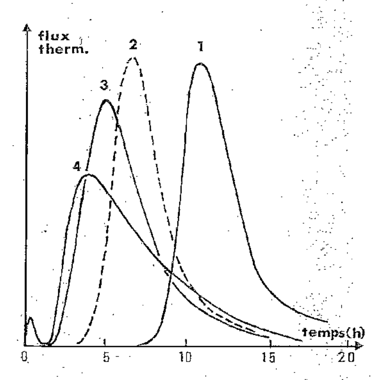


Fig. 2. — Aspect du pic calorimétrique (flux thermique en fonction du temps) pour l'aluminate seul (courbe 1) et pour les mélanges 95/5 (courbe 2), 82/17 (courbe 3) et 50/50 (courbe 4) d'aluminate et de $CaCO_3$ oolithique.

90/10 (sous-stœchiométrique en $CaCO_3$), on observe la formation des trois hydrates en proportions quasi-équivalentes.

Quelques essais complémentaires, effectués avec de l'aragonite naturelle broyée (mélange 50/50), ont conduit aux mêmes résultats en calorimétrie, mais on a constaté une formation plus importante de carbo-aluminate hydraté pour une même échéance d'hydratation.

Le phénomène de formation simultanée des aluminates hydratés et du carbo-aluminate à échéance plus courte que dans le cas de l'hydratation de l'aluminate monocalcique seul provient certainement de la modification de composition de la phase aqueuse interstitielle (augmentation de la teneur en ions calcium et présence d'ion CO_3^{--}) par dissolution du carbonate de calcium lors de la mise en contact du mélange de solides et de l'eau. Ce point a été vérifié par couplage calorimétrie-conductimétrie [8]. Il en résulte une modification de la sursaturation favorisant la germination des hydrates à plus courte échéance. Une étude systématique des modifications apportées par le carbonate de calcium dans la position des courbes d'instabilité minimale du diagramme $CaO-Al_2O_3-H_2O$ [9]-[10] permettrait de mieux cerner le problème.

En conclusion, la cinétique d'hydratation de l'aluminate monocalcique est très sensiblement modifiée (probablement au niveau de la germination) en présence de carbonate de calcium à la température ambiante. On verra ultérieurement que le carbonate de magnésium joue un rôle totalement différent dans le domaine de température considéré.

(*) Remise le 24 novembre 1980.

[1] H. C. MIDGLEY et A. MIDGLEY, *Mag. Concr. Res.*, 91, 1975, p. 59.

[2] A. NEGRO, L. CUSSINO et A. BACHIORRINI, *Il Cemento, Ital.*, 75, 1978, p. 285.

[3] L. CUSSINO et A. NEGRO, 7e *Congr. Intern. Chim. des Ciments*, Septima, Paris, 1980, III, p. V/62.

[4] P. GALTIER, B. GUILHOT, M. MURAT, A. BACHIORRINI et A. NEGRO, 7e *Congr. Intern. Chim. des Ciments*, Septima, Paris, 1980, II, p. II/214.

[5] M. MURAT, P. GALTIER, B. GUILHOT et A. NEGRO, *Comptes rendus*, 291, série C, 1980, p. 113.

[6] E. KARMAZSIN et M. MURAT, *Cem. Concr. Res.*, 8, (5), 1978, p. 553.

[7] E. KARMAZSIN et M. MURAT, *Journées de Calorimétrie et d'Analyse thermique*, A.F.C.A.T., Marseille, X, 1979, sect. 1, p. 7/1.

[8] A. NEGRO, A. BACHIORRINI et M. MURAT, *Réunion « Cristallisation-Déformation-Dissolution des Carbonates »*, Bordeaux, 17-18 novembre 1980.

[9] P. BARRET et D. BERTRANDIE, *Comptes rendus*, 288, série C, 1979, p. 291.

[10] P. BARRET et D. BERTRANDIE, *Comptes rendus*, 288, série C, 1979, p. 323.

M. M. : *Laboratoire de Chimie-Physique appliquée et d'Environnement, I.N.S.A. de Lyon*, Bât. 404, 20, *avenue Albert-Einstein*, 69621 *Villeurbanne Cedex;*

A. N. et A. B. : *Politecnico de Turin, Istituto di Chimica Generale ed Applicata, Castello del Valentino, Viale Mattioli*, 39, 10125 *Torino, Italie.*

CHIMIE MINÉRALE MOLÉCULAIRE. — *Contribution à l'étude du système ternaire Ag_2Te-In_2Te_3-HgTe. Mise en évidence de deux phases nouvelles.* Note (*) de **François Mayet** et **Marc Roubin**, présentée par Erwin-Félix Bertaut.

Par analyse thermique différentielle et par diffraction X, deux phases nouvelles ont été mises en évidence : l'une à fusion non congruente dans le système binaire Ag_2Te-In_2Te_3 l'autre à fusion congruente dans le système ternaire Ag_2Te-In_2Te_3-HgTe.

By differential thermal Analysis and X-ray diffraction two new phases are shown to exist; one melts incongruently in the binary system Ag_2Te-In_2Te_3 and the other one melts congruently in the ternary system Ag_2Te-In_2Te_3-HgTe.

Introduction. — L'intérêt des chalcogénures métalliques réside dans l'extraordinaire gamme de propriétés physiques qu'ils présentent. Certains de ces composés ont des applications dans divers domaines et sont utilisés par exemple comme capteurs spécifiques aux ions métalliques, conducteurs ioniques, semi-conducteurs, matériaux convertisseurs de l'énergie lumineuse en énergie électrique, pour ne citer que les utilisations les plus importantes. Dans la présente Note, nous réexaminerons les phases présentes dans des systèmes renfermant de l'argent, de l'indium, du mercure et du tellure.

Résultats expérimentaux. — Les chalcogénures ont été synthétisés à partir des éléments et soumis à des traitements thermiques appropriés. Les équilibres entre phases ont été étudiés par analyse thermique différentielle et les composés ont été identifiés par analyse radiocristallographique. Les différentes phases signalées dans la littérature concernant le système envisagé ainsi que les deux phases nouvelles que nous avons mises en évidence [1], sont rassemblées sur la figure 1.

Système Ag_2Te-In_2Te_3. — Combiné au tellurure d'argent, In_2Te_3 conduit à un système quasi binaire qui a été étudié par Ping Wang Chiang et coll. [2]; il apparaît les phases $AgIn_9Te_{14}$, $AgIn_3Te_5$, $Ag_3In_{37}Te_{57}$ et $AgInTe_2$, de structure type chalcopyrite. L'étude du même système par Palatnik [3] fait apparaître une phase supplémentaire $AgIn_5Te_8$, alors que les composés $AgIn_3Te_5$ et $AgIn_9Te_{14}$ ne sont pas mentionnés.

Le diagramme de phases proposé par Ping Wang Chiang et coll. (*fig.* 2) appelle trois remarques :

— le point *b* correspondant à la composition $AgIn_3Te_5$ doit être un maximum;

— le palier situé à 525°C se prolonge anormalement au-delà de la courbe de solvus; il devrait y avoir une transformation de type eutectoïde ou péritectoïde;

— à 601°C, il apparaît vraisemblablement une transformation « ordre-désordre » dont le tracé n'a pas été poursuivi dans le domaine monophasé δ et le domaine biphasé $\delta + AgIn_9Te_{14}$.

Nous avons été amenés à reprendre le tracé de ce diagramme dans l'intervalle de composition compris entre $AgInTe_2$ et In_2Te_3 (*fig.* 3). Sur le diagramme proposé dans la littérature, la limite de la solution solide de Ag_2Te dans In_2Te_3 se situe à 1,5 mol pour cent en tellurure d'argent; l'analyse radiocristallographique d'un mélange de cette composition met en évidence une phase cristallisant dans un système cubique faces centrées dont l'affinement du paramètre conduit à la valeur $a = (6{,}168\,0 \pm 0{,}000\,9)$ Å.

Étant donnée la valeur du paramètre de In_2Te_3 (18,456 Å) il est impensable que la phase précitée soit un terme, même final, de la solution solide en question; par conséquent nous

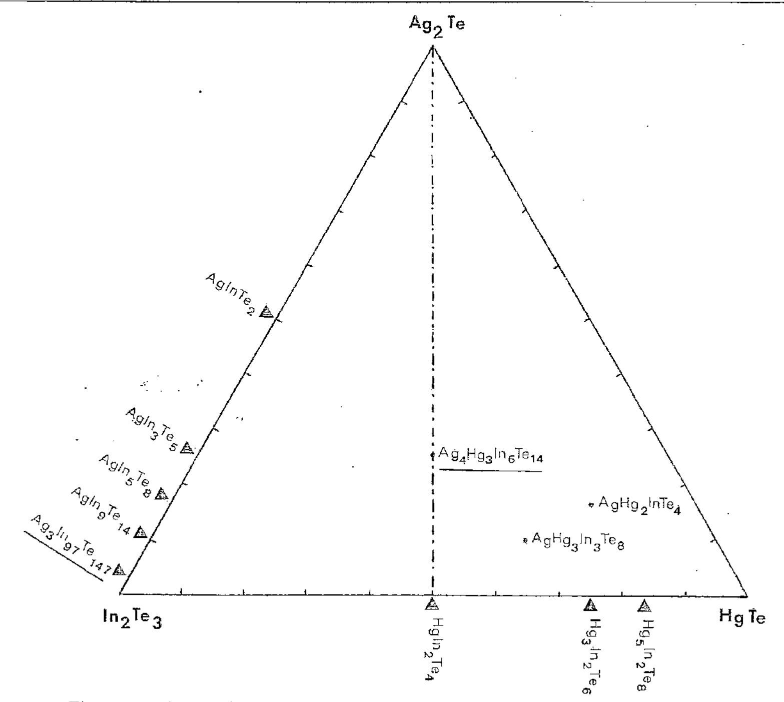


Fig. 1. — Triangulation du système Ag_2Te-$HgTe$-In_2Te_3. (—— Phases nouvelles).

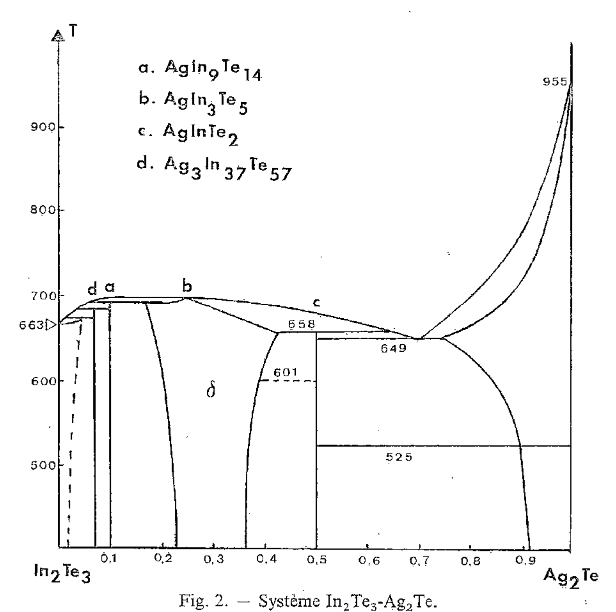


Fig. 2. — Système In_2Te_3-Ag_2Te.
Diagramme proposé par P. W. Chiang, D. F. O'Kane et D. R. Mason [2]

avons bien un nouveau chalcogémire ternaire de formule complexe $Ag_3In_{97}Te_{147}$ et l'A.T.D. a montré qu'il se décompose à 674°C suivant une réaction péritectique. La faible valeur du domaine de concentration compris entre ce ternaire et le tellurure d'indium ne permet de donner que l'allure générale et supposée des courbes d'équilibre dans cette région.

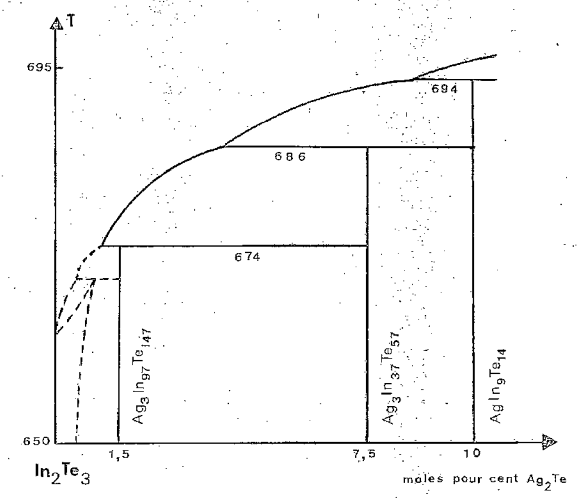


Fig. 3. — Système In_2Te_3-Ag_2Te (domaine riche en In_2Te_3).

Le tableau I donne les distances interréticulaires mesurées à partir d'un diffractogramme de poudre et calculées dans l'hypothèse d'un réseau cubique.

TABLEAU I

d_{obs}	I/I_0	$h\ k\ l$	d_{calc}
3,570	100	1 1 1	3,562
3,090	20	2 0 0	3,084
2,180	70	2 2 0	2,181
1,860	70	3 1 1	1,860
1,780	5	2 2 2	1,781
1,540	10	4 0 0	1,542
1,415	40	3 3 1	1,415
1,260	40	4 2 2	1,259
1,186	10	{5 1 1, 3 3 3}	1,187

SYSTÈME In_2Te_3-HgTe. — Dans ce système ([4], [5]) il apparaît trois combinaisons définies, $HgIn_2Te_4$, $Hg_3In_2Te_6$ et $Hg_5In_2Te_8$.

$Hg_3In_2Te_6$ est décrit par Maynell et coll. [6] comme un composé lacunaire présentant une structure de type blende avec un paramètre de 18,667 Å. Le composé, répondant à cette formule, que nous avons obtenu de façon très reproductible, ne cristallise pas dans un système cubique. Les possibilités d'indexation ont été essayées au moyen du programme de Taupin [7] qui a retenu l'hypothèse d'une maille tétragonale ayant pour paramètres $a = 10,24$ Å et $c = 29,50$ Å. L'indexation du diffractogramme de poudre est donnée dans le tableau II.

SECTION Ag_2Te-$HgIn_2Te_4$. — Nous avons mis en évidence sur cette section quasi binaire un composé quaternaire isotype de $Hg_3In_2Te_6$. Cette phase nouvelle à laquelle on peut

TABLEAU II

d_{obs}	I/I_0	$h\ k\ l$	d_{calc}	d_{obs}	I/I_0	$h\ k\ l$	d_{calc}
3,620	100	2 2 0	3,621	1,560	50	2 2 17	1,564
3,220	5	3 1 1	3,220	1,440	70	6 0 11	1,440
3,120	5	1 0 9	3,121	1,280	70	6 5 5	1,280
2,210	100	2 0 12	2,216	1,207	40	6 6 0	1,207
1,890	90	3 0 13	1,889				

TABLEAU III

d_{obs}	I/I_0	$h\ k\ l$	d_{calc}	d_{obs}	I/I_0	$h\ k\ l$	d_{calc}
3,67	100	2 2 0	3,659	1,46	70	6 0 11	1,457
2,25	100	2 0 12	2,245	1,29	70	6 5 5	1,294
1,92	90	3 0 13	1,914	1,22	40	6 6 0	1,220
1,58	50	2 2 17	1,585				

attribuer la formule chimique $Ag_4Hg_3In_6Te_{14}$ fond de manière congruente à 670°C et cristallise dans un système tétragonal de paramètres :

$$a=(10,352\pm0,028)\ \text{Å} \qquad \text{et} \qquad c=(29,900\pm0,181)\ \text{Å}.$$

L'indexation du diffractogramme de poudre est donnée dans le tableau III.

CONCLUSION. — Nous avons mis en évidence deux phases nouvelles auxquelles on peut attribuer les formules chimiques : $Ag_3In_{97}Te_{147}$ et $Ag_4Hg_3In_6Te_{14}$. Il existe déjà dans le système envisagé plusieurs composés lacunaires et la détermination de la structure cristallographique des deux composés que nous venons de citer devrait nous apporter des indications intéressantes concernant leurs propriétés.

Nous avons mentionné sur la figure 1 deux autres phases quaternaires que nous n'avons pas réussi à synthétiser : $AgHg_2InTe_4$ qui ne semble exister que dans des conditions particulières [8] et $AgHg_3In_3Te_8$ dont l'existence est supposée [9].

En ce qui concerne $Hg_3In_2Te_6$, le système cristallin de la phase que nous avons obtenue est différent de celui cité dans la littérature et sa structure reste à confirmer.

(*) Remise le 27 octobre 1980, acceptée le 17 novembre 1980.

[1] F. MAYET, *Thèse 3e cycle*, Lyon, 1980, n° 966.
[2] PING WANG CHIANG, D. F. O'KANE et D. R. MASON, *J. Electrochem. Soc.*, 114, (7), 1967, p. 759.
[3] L. S. PALATNIK et E. I. ROGACHEVA, *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 174, (1), 1967, p. 80.
[4] P. M. SPENCER et B. RAY, *Brit. J. Appl. Phys.* (*J. Phys. D*), 2, (1), 1968, p. 299.
[5] P. M. SPENCER, *Brit. J. Appl. Phys.*, 15, 1964, p. 625.
[6] C. A. MAYNELL, G. A. SAUNDERS et T. SEDDON, *Physics Letters*, 31, 1970, p. 338.
[7] M. TAUPIN, *J. Appl. Cryst.*, 6, 1973, p. 380.
[8] H. RODOT, *Proc. Intern. Conference on Semiconductor Physics*, Prague, 1960, Pub., 1961.
[9] E. PARTHE, *Cristallochimie des structures tétraédriques*, Gordon et Breach, 1964.

Laboratoire de Chimie minérale-III,
Université Claude-Bernard,
Lyon-I, 43, *boulevard du* 11-*Novembre*-1918, 69622 *Villeurbanne Cedex.*

CHIMIE ORGANIQUE : STRUCTURE ET RÉACTIVITÉ. — *Réduction électrochimique indirecte de disulfures aliphatiques et réduction thioalcoylante d'oléfines activées.* Note (*) de **Chantal Degrand** et **Henning Lund**, transmise par Jean Tirouflet.

Les auteurs décrivent la réduction indirecte de disulfures aliphatiques par les radicaux anions stables de composés aromatiques ou d'oléfines activées. Les radicaux anions sont engendrés électrochimiquement sur électrode de mercure ou de carbone vitreux dans le diméthylformamide. En présence des radicaux anions d'oléfines activées, la réduction n'est pas purement catalytique : on observe également une réduction thioalcoylante des oléfines.

The authors report the indirect reduction of aliphatic disulfides by stable anion radicals of aromatic compounds or activated olefins. The anion radicals are electrochemically generated on mercury or glassy carbon electrode in dimethylformamide. In the presence of the anion radicals of activated olefins, the reduction is not purely catalytic. A reductive thioalkylation of the olefins is also observed.

La réduction électrochimique des disulfures aliphatiques dans des milieux protique ([1]-[3]) et aprotique ([4], [5]) conduit en une seule étape à la formation irréversible de thiols et thiolates [équations (1) et (2)] :

(1) Milieu protique :

$$\mathrm{RSSR} + 2\,e + 2\,\mathrm{H}^+ \rightarrow 2\,\mathrm{RSH}.$$

(2) Milieu aprotique :

$$\mathrm{RSSR} + 2\,e \rightarrow 2\,\mathrm{RS}^-.$$

Les valeurs des potentiels de réduction sont fortement influencées par la nature de l'électrode. Un complexe intermédiaire intervient probablement dans le cas de l'électrode de mercure ([1], [2]). La formation intermédiaire, selon les étapes (3) à (5), d'un radical anion $\mathrm{RSSR}^{\cdot -}$ rapidement scindé en thiolate RS^- et radical thiyle instable $\mathrm{RS}^{\cdot}$, a été envisagée en milieux protique [3] et aprotique [4] :

(3) $$\mathrm{RSSR} + e \rightleftharpoons (\mathrm{RSSR})^{\cdot -},$$

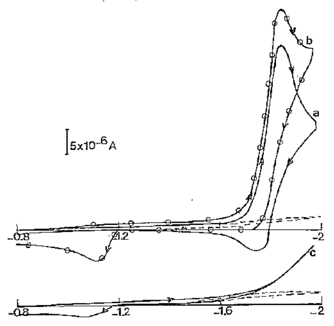
(4) $$(\mathrm{RSSR})^{\cdot -} \rightarrow \mathrm{RS}^{\cdot} + \mathrm{RS}^-,$$

(5) $$\mathrm{RS}^{\cdot} \rightarrow 1/2\,\mathrm{RSSR}.$$

Cependant, aucune étude voltammétrique n'a permis de mettre en évidence les intermédiaires anioniques et radicalaires instables ou n'a fourni d'indications sur leur durée de vie. Une étude récente de Pragst [6], par électroluminescence, n'a pas permis de montrer la formation du radical $\mathrm{EtS}^{\cdot}$ au cours de la réduction électrochimique du disulfure d'éthyle. En revanche, Hoffman et Mayon [7], par pulseradiolyse, ont établi les propriétés spectroscopiques et cinétiques des intermédiaires anioniques $\mathrm{RSSR}^{\cdot -}$ et radicalaires $\mathrm{RS}^{\cdot}$ au cours de la réduction, en solutions aqueuses tamponnées, de disulfures aliphatiques.

Au moyen de la voltammétrie cyclique et d'électrolyses préparatives effectuées dans le DMF, nous avons réalisé la réduction électrochimique indirecte de disulfures aliphatiques par les radicaux anions stables de composés aromatiques ou d'oléfines activées. En présence des radicaux anions d'oléfines activées, la réduction catalytique des disulfures est en compétition avec la réduction thioalcoylante des oléfines. Ces résultats conduisent à envisager la formation intermédiaire de radicaux thiyls au cours de la réduction indirecte des disulfures.

VOLTAMMÉTRIE. — Les voltammogrammes de la figure sont obtenus sur une goutte pendante de mercure dans le DMF (sel de fond : Bu_4NPF_6 0,1 M); la vitesse de balayage est de 0,5 V.s^{-1}. Ils mettent en évidence la réduction indirecte du disulfure de dipropyle par le radical anion du cinnamate de méthyle. En l'absence de disulfure, la réduction de l'oléfine A conduit à la formation réversible d'un radical anion$^{\cdot -}$ dont la stabilité est limitée par sa dimérisation [12] (courbe *a*). En présence de disulfure, on note une augmentation des courants cathodiques, une diminution des courants anodiques et l'apparition du pic d'oxydation du thiolate de propyle PrS^- à $-1,12$ V/ECS (courbe *b*). Le voltammogramme du disulfure de dipropyle, seul, dans les mêmes conditions expérimentales, indique la formation de thiolate de propyle en plus faible quantité (courbe *c*). Des résultats similaires sont obtenus sur électrode de carbone vitreux. Par exemple, la réduction indirecte du disulfure de dibenzyle (potentiel de pic $E_{p,RSSR} = -2,5$ V) est observée en présence de cinnamate de méthyle A (potentiel de pic $E_{p,A} = -1,95$ V). Cependant, on n'observe pas le pic anodique d'oxydation du thiolate. Son apparition, dans le cas de l'électrode de mercure, est liée à la formation d'un dérivé mercuriel.



Voltammogrammes. (*a*) Cinnamate de méthyle 2.10^{-3} M.l^{-1}. (*b*) Cinnamate de méthyle 2.10^{-3} M.l^{-1} + disulfure de dipropyle 5.10^{-3} M.l^{-1}. (*c*) Disulfure de dipropyle 5.10^{-3} M.l^{-1}. En pointillé : l'électrolyte support seul.

Six autres couples A/RSSR ont été étudiés sur l'électrode de mercure, par voltammétrie, la vitesse de balayage étant fixée à 0,4 V.s^{-1}. Ce sont les couples acénaphtylène ($E_{p,A} = -1,62$ V) ou pérylène ($E_{p,A} = -1,67$ V)/disulfure de dibenzyle ($E_{p,RSSR} = -2,15$ V), cinnamonitrile ($E_{p,A} = -1,87$ V) ou anthracène ($E_{p,A} = -1,94$ V)/disulfure de dipropyle ($E_{p,RSSR} = -2,24$ V) et phénanthrène ($E_{p,A} = -2,30$ V) ou naphtalène ($E_{p,A} = -2,45$ V)/disulfure de *t*-butyle ($E_{p,RSSR} = -2,75$ V). Pour tous ces couples dont la différence de potentiel $\Delta E_p = E_{p,A} - E_{p,RSSR}$ est inférieure ou égale à 0,53 V, on observe une réduction indirecte des disulfures. D'autres expériences ont montré, qu'en revanche, aucune réduction indirecte ne s'effectue pour des couples ayant des valeurs de ΔE_p supérieures à 0,55 V. Par exemple, la réduction du *trans* 4.4'-dipyridyléthylène ($E_{p,A} = -1,54$ V) en l'absence ou en présence de disulfure de benzyle ($\Delta E_p = 0,61$ V) conduit à des voltammogrammes identiques pour l'oléfine.

ÉLECTROLYSES PRÉPARATIVES. — Nous avons effectué une série d'électrolyses sur nappe de mercure. Au potentiel de travail appliqué, seule s'effectue la réduction directe du substrat A (composé aromatique ou oléfine activée). Sauf exception, les électrolyses sont arrêtées avant la disparition totale du courant faradaïque. Les thiolates formés en cours d'électrolyse peuvent être facilement isolés sous forme de sulfures ([5], [8]) ou de sulfones [8] ou caractérisés par leur vague polarographique.

Lorsque le substrat A est aromatique, seuls A et éventuellement son produit de réduction sont isolés. La réduction des disulfures en thiolates s'effectue par conséquent selon un processus purement catalytique. Lorsque le substrat est une oléfine activée, on isole

TABLEAU

Électrolyses préparatives en présence d'oléfines activées.
Nature des produits d'électrolyse et rendements en produits thioalcoylés.

A	B	Produits d'électrolyse	Rendement en produit thioalcoylé (%)
Cinnamate de méthyle	Propyle	β-propylthio-dihydrocinnamate de méthyle (I) Cinnamate de méthyle Thiolate de propyle	70
Acénaphtylène	Benzyle	1-benzylthioacénaphtène (II) Acénaphtylène Acénaphtène Thiolate de benzyle	18
4,4-dipyridyl-éthylène	Benzyle	α-benzylthio-4.4'-dipyridyléthane (III) 4.4'-dipyridyléthane Thiolate de benzyle	15

également son dérivé saturé thioalcoylé. Le tableau indique la nature des produits d'électrolyse et les rendements en produits thioalcoylés. Le substrat est par conséquent lentement consommé par une réaction de couplage qui est en compétition avec le processus catalytique. Il est intéressant de noter, dans le tableau, la réduction indirecte du disulfure de benzyle en présence de *trans* 4.4'-dipyridyléthylène, bien que la catalyse soit trop lente pour être observée par voltammétrie dans les conditions expérimentales que nous avons fixées. Les trois dérivés thioalcoylés I à III du tableau sont originaux. Le sulfure I est facilement obtenu par voie chimique, par addition de thiolate de propyle au cinnamate de méthyle, dans la potasse alcoolique, selon la méthode décrite par Bravo [9] [réaction (6)].

$$(6) \qquad RS^- + A \rightarrow RSA^- \xrightarrow{H^+} RSAH.$$

En revanche, une tentative pour préparer, dans les mêmes conditions expérimentales, le sulfure III, n'a pas abouti. L'addition du thiolate est probablement défavorisée dans ce cas par la symétrie de l'oléfine.

En cours d'électrolyse, la formation des sulfures I à III ne semble pas s'effectuer selon la voie (6) en raison des observations expérimentales suivantes. La réduction électrochimique directe de disulfure de dipropyle en thiolate de propyle a été réalisée (potentiel appliqué $= -2{,}2$ V) et du cinnamate de méthyle ajouté en fin d'électrolyse. Aucune condensation entre l'oléfine et le thiolate n'a été observée après 12 h de contact.

Les conditions d'électrolyses conduisant aux sulfures I à III sont les suivantes (on indique successivement la concentration en A; la concentration en RSSR; le potentiel appliqué; le nombre de F). I : $3{,}1.10^{-3}$ M.l^{-1}; $3{,}2.10^{-2}$ M.l^{-1}; $-1{,}80$ V; 3,5. II : $3{,}3.10^{-3}$ M.l^{-1}; 10^{-2} M.l^{-1}; $-1{,}60$ V; 3,1. III : $2{,}7.10^{-3}$ M.l^{-1}; 10^{-2} M.l^{-1}; $-1{,}60$ V; 3,6.

Les sulfures I à III sont des huiles qui possèdent les constantes spectroscopiques suivantes : I : spectre RMN ($CDCl_3$) : $\delta = 0{,}85$ (3 H, t, $J = 7$ Hz) 1,2-1,8 (2 H, m); 2,28 (2 H, t,

J = 7 Hz); 2,84 (2 H, d, J = 7,5 Hz); 3,52 (3 H, s); 4,25 (1 H, t, J = 7,5 Hz); 7,25 (5 H, large s). Spectre infrarouge (huile) cm^{-1} : 3 100-2 850; 1 790; 700. II : spectre RMN ($CDCl_3$) : 3,35-3,55 (2 H, m); 3,59 (2 H, s); 4,45-4,7 (1 H, m); 7,1 (5 H, s); 7-7,6 (6 H, m). Spectre infrarouge (huile) : 3 100-2 800; 1 600; 1 490; 1 450; 815; 775; 720-690. III : spectre RMN : 3,0 (2 H, d, J = 7,5 Hz); 3,45 (2 H, s); 3,75 (1 H, t, J = 7,5 Hz); 6,75-7,3 (9 H, m); 8,3-8,6 (4 H, m). Spectre infrarouge (huile) : 3 100-2 850; 1 600; 1 495; 1 410; 990; 825; 810; 730-690.

CONCLUSION. — L'ensemble des résultats précédents suggère l'intervention des étapes (7), (4), (5) et (8) au cours de la réduction indirecte des disulfures aliphatiques.

(7) $$A^{\cdot -} + RSSR \rightleftharpoons A + (RSSR)^{\cdot -}$$

(8) $$RS^{\cdot} + A^{\cdot -} \rightarrow RSA^{-} \xrightarrow{H^+} RSAH.$$

En présence d'oléfines activées A, les réactions (5) et (8) sont compétitives, ce qui indique une grande réactivité du radical anion $A^{\cdot -}$ vis-à-vis du radical thiyl $RS^{\cdot}$ dont la vitesse de dimérisation est très élevée [de l'ordre de 10^9 à 10^{10} $M^{-1}.l.s^{-1}$ en solution aqueuse (7)]. Dans le cas des composés aromatiques A, la réactivité plus faible de $A^{\cdot -}$ vis-à-vis de $RS^{\cdot}$ est probablement liée à une plus grande délocalisation électronique au sein de la molécule.

Les résultats présentés constituent un préliminaire à une étude voltammétrique plus approfondie de la catalyse homogène [10]. Cette étude devrait permettre d'accéder à des données thermodynamiques et cinétiques, pour les entités RSSR, $RSSR^{\cdot -}$, RS^{-} et $RS^{\cdot}$ [11].

(*) Remise le 20 octobre 1980, acceptée après révision le 17 novembre 1980.

[1] I. M. KOLTHOFF et C. BARNUM, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 520.
[2] I. M. KOLTHOFF, W. STRICKS et N. TANAKA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 4739.
[3] W. STRICKS, J. K. FRISCHMANN et R. G. MUELLER, *J. Electrochem. Soc.*, 109, 1962, p. 518.
[4] J. K. HOWIE, J. J. HOUTS et D. T. SAWYER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 99, 1977, p. 6323.
[5] P. E. IVERSEN et H. LUND, *Acta Chem. Scand.*, B28, 1974, p. 827.
[6] F. PRAGST, *J. Electroanal. Chem.* (sous presse).
[7] Z. HOFFMAN et E. HAYON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 1972, p. 7950.
[8] C. DEGRAND et H. LUND, *Acta Chem. Scand.*, B33, 1979, p. 512.
[9] P. I. BRAVO, G. GAUDIANO et T. SALVATORI, *Gazz. Chim. Ital.*, 98, 1968, p. 1046.
[10] J. SIMONET et H. LUND (en cours de publication).
[11] C. P. ANDRIEUX, J. M. DUMAS-BOUCHIAT et J. M. SAVEANT, *J. Electroanal. Chem.*, 87, 1978, p. 39.
[12] C. DEGRAND et H. LUND, *Nouv. J. Chim.*, 1, 1977, p. 35.

Laboratoire de Synthèse et d'Électrosynthèse,
Organométallique associé au C.N.R.S.,
Faculté des Sciences Gabriel,
6, *boulevard Gabriel*, 21100 *Dijon*
et *Chemical Institute,*
Department of Organic Chemistry,
University of Aarhus, 8000 *Aarhus C, Danemark.*

CHIMIE ORGANIQUE : STRUCTURE ET RÉACTIVITÉ. — *Carbocyclisation d'amidines acétyléniques.* Note (*) de **Henri Moskowitz, Étienne Rougeot** et **Marcel Miocque,** présentée par Henri Normant.

Le cyano-5 pentyne-1 conduit, par chauffage avec un excès d'arylamine en milieu acide, à une carbocyclisation impliquant la formation d'amidine intermédiaire et l'attaque d'une fonction énamine transitoire. Les mécanismes possibles sont discutés.

By heating with excess of arylamine in acidic media, 5-cyano 1-pentyne leads to a carbocyclization involving an intermediate amidine and intramolecular attack of the enamine formed. Possible mechanisms are discussed.

Alors que les hétérocyclisations d'acétyléniques aminés sont bien connues ([1], [2]), leur carbocyclisation ne semble pas avoir été étudiée. C'est pourquoi nous décrivons ici, dans le groupe voisin des amidines acétyléniques, une réaction de carbocyclisation pour laquelle nous proposons un mécanisme.

Recherchant des intermédiaires pour la synthèse de systèmes plurihétérocycliques plans, nous avons été amenés à préparer des amino-1 imino-3 cyclohexènes-1 **1** à **4**.

Des composés de ce type étaient déjà connus : le terme **1** préparé par chauffage de l'éther diméthylique du dihydro-2.5 résorcinol avec le chlorhydrate d'anilinium [3] et un dérivé voisin obtenu à partir d'une cyclohexénone chlorée [4] ou de la dimédone [5].

Exploitant nos observations sur les amidines acétyléniques, nous avons étudié une méthode de préparation par chauffage du cyano-5 pentyne-1 (12 à 24 h à 200°C) en présence d'une amine en excès et de son chlorhydrate. Le chlorhydrate d'amine et le cyanopentyne sont utilisés en quantité équimoléculaire. L'amine en excès ($\geq$ 3 mole) tient lieu de solvant, sauf pour la préparation de **2** où il est nécessaire d'ajouter de la N-diéthylaniline.

$$N{\equiv}C{-}(CH_2)_3{-}C{\equiv}CH \xrightarrow[ArNH_3^+\,X^-]{ArNH_2}$$

H-N$^+$(Ar)= ... X$^-$ ... Ar-N-H (cyclohexène) ⟶ Ar-N=C3 ... C1-N(Ar)-H (positions 1 à 6)

1 Ar, phényle (Rdt 50 %); **2** Ar, naphtyle-2 (Rdt 15 %); **3** Ar, benzyle (Rdt 52 %); **4** Ar, *o*-tolyle (Rdt 43 %)

La structure de ces composés est confirmée par l'étude spectrographique : ainsi, pour le composé **1**, le spectre infrarouge (KBr) ne présente pas de bandes acétyléniques, mais une bande vers 1630 cm^{-1}; en ^1H RMN ($CDCl_3$, TMS), on observe les signaux suivants :

7,07.10^{-6} (m, 10, aromatiques); 5,72.10^{-6} (s, 1, $-\underset{H}{\underset{|}{C}}=C<$); 5,30.$10^{-6}$ (s, 1, $>N-H$, échangeable par D_2O);

2,35.10^{-6} (t, 4, 2 CH_2-); 1,90.10^{-6} (m, 2, $-CH_2-$).

Le spectre de ^{13}C RMN ($CDCl_3$, TMS) du composé **1** est caractérisé par les signaux suivants :

160,0.10^{-6} (s, C1 et C3); 96,2.10^{-6} (d, C2); 30,6.10^{-6} (t, C4 et C6); 21,9.10^{-6} (t, C5).

Nous proposons pour cette réaction un mécanisme comportant les stades suivants (*schéma I*) :

1. Transformation du nitrile en amidine **6** puis en amidine **7** par une réaction d'échange.

2. Attaque nucléophile de la triple liaison par un azote de la fonction amidine, avec catalyse acide, pour former l'iminopipéridinium **8**.

3. Attaque de **8** par une molécule d'aniline, entraînant l'ouverture du cycle avec formation d'une énaminoamidine **9** qui, par attaque nucléophile intramoléculaire, conduit à une structure carbocyclique **10** stable sous sa forme conjuguée.

Schéma I

Ce mécanisme est étayé par les arguments suivants :

Stade 1 : La formation de l'amidine **6** correspond à un processus banal ([6], [7]); nous avons vérifié que la même réaction pouvait être observée au départ du cyano-5 pentyne-1 ou de l'amidine **6** préparée à partir de l'iminoéther **5** [8]. L'amidine **6** (base) présente en infrarouge

(KBr) des bandes acétyléniques (2 120 et 3 290 cm^{-1}) et celles du groupement amidine (1 657 et 3 440 cm^{-1}). Le spectre de ^1H RMN ($CDCl_3$, TMS) comporte les signaux suivants : 7,12.10^{-6} (m, 5, aromatiques); 3,35.10^{-6} (s, 2, $-NH_2$, échangeable par D_2O); 2,35 et 1,95.10^{-6} (m, $-CH_2$ et $-C{\equiv}CH$).

Le composé **1** peut être également obtenu par chauffage de l'orthoester **11** [10] en présence de chlorhydrate d'anilinium, ce qui implique la formation transitoire de l'amidine **7** [11]. Celle-ci n'a pu être isolée, probablement parce que sa cyclisation est trop rapide : toutefois, les échanges de groupements azotés avec élimination d'ammoniac ou d'amine volatile sont connus dans diverses séries d'amidines ([8], [9]).

Stade 2 : Nous n'avons pas mis en évidence l'intermédiaire hypothétique **8**, toutefois sa formation est :

— suggérée par les nombreux cas connus d'attaque de triple liaison par un azote d'amine ([1], [2]) et par des cyclisations d'amidine N-propargylique ([9], [12], [13]);

— en accord avec la structure du produit final (substituants azotés en positions 1 et 3);

— confirmée par l'étude du stade 3.

Stade 3 : N'ayant pu isoler ni mettre en évidence directement l'énaminoamidine **9**, nous avons cherché à préparer un énaminonitrile **12** qui, après attaque par l'aniline de la fonction nitrile, conduirait par cyclisation au même dérivé final que précédemment. L'application au cyanopentyne d'un processus d'aminomercuration-démercuration ([14], [15]) donne, avec un rendement global de 30 %, l'énaminonitrile **12**, identifié en ^1H RMN sous la forme imine **12** *b* [16], et accompagné comme il est fréquent [14], de l'aminonitrile **13** (30 % environ), formé par action du borohydrure de sodium sur le sel d'iminium :

$$N{\equiv}C-(CH_2)_3-C{\equiv}CH \xrightarrow[2)\ NaOH\ /\ NaBH_4]{1)\ Hg(AcO)_2\ /\ ArNH_2} \left\{ \begin{array}{l} Ar-N{=}C(CH_3)-(CH_2)_3-CN \quad \mathbf{12b} \\ \quad\quad \upharpoonleft\downharpoonright \\ Ar(H)N-C({=}CH_2)-(CH_2)_3-CN \quad \mathbf{12a} \\ + \\ Ar(H)N-CH(CH_3)-(CH_2)_3-CN \quad \mathbf{13} \end{array} \right.$$

L'aminonitrile **13** est caractérisé en ^1H RMN ($CDCl_3$, TMS) par les signaux suivants : 6,83.10^{-6} (m, 5, aromatiques); 3,35.10^{-6} (m, 2 dont un proton échangeable, $\rangle C-H + H-N\langle$); 2,13.10^{-6} et 1,50.10^{-6} (m, 6, $-CH_2-$); 1,10.10^{-6} (d, 3, $-CH_3$).

L'imine **12** présente les signaux correspondant à la forme **12** *b* : 7,00.10^{-6} (m, 3, aromatiques en *méta* et *para* de l'azote); 6,51.10^{-6} (m, 2, aromatiques en *ortho* de l'azote); 2,63.10^{-6} et 1,33.10^{-6} (m, 6, $-CH_2-$); 1,74.10^{-6} (s, 3, $-CH_3$).

Le chauffage du mélange **12** + **13** donne naissance au composé **1** (cas de Ar = C_6H_5) avec un rendement voisin de la théorie par rapport au dérivé **12** réellement mis en œuvre.

On pourrait envisager plus simplement un mécanisme faisant intervenir, au niveau des amidines **6** ou **7** une attaque de la triple liaison par l'aniline, avec formation d'énamine et carbocyclisation (*schéma II*) :

Schéma II

Le fait qu'un tel mécanisme ne soit pas applicable à la cyclisation de l'intermédiaire **12** interdit cependant d'exclure le mécanisme proposé au schéma I.

(*) Séance du 24 novembre 1980.

[1] K. N. CAMPBELL, F. C. FATORA et B. K. CAMPBELL, *J. Org. Chem.*, 17, 1952, p. 1141.
[2] M. MIOCQUE, M. DUCHON D'ENGENIERES † et J. SAUZIERES, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1975, p. 1777.
[3] Yu. L. SLOMINSKI, A. V. KULESHIN et A. I. TOLMACHEV, *Zh. Org. Khim.*, 6, (9), 1970, p. 1936.
[4] P. HASS, *J. Chem. Soc.*, 1906, p. 203.
[5] G. SCHWARZENBACH et K. LUTZ, *Helv. Chim. Acta.*, 23, 1940, p. 1139.
[6] A. BERNSTEIN, *Ann. Chem.*, 184, 1877, p. 290.
[7] A. BERNSTEIN, *Ann. Chem.*, 192, 1879, p. 1.
[8] A. PINNER et F. KLEIN, *Ber.*, 10, 1877, p. 1889.
[9] J. P. MAFFRAND, G. FERRAND et F. ELOY, *Eur. J. Med. Chem.*, 9, 1974, p. 539.
[10] J. M. OSBOND, P. G. PHILPOTT et J. C. WICKENS, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 2779.
[11] L. CLAISEN, *Ann. Chem.*, 287, 1895, p. 360.
[12] F. ELOY, A. DERYCKERE et J. P. MAFFRAND, *Eur. J. Med. Chem.*, 9, 1974, p. 602.
[13] J. P. MAFFRAND, J. M. PEREILLO et F. ELOY, *Eur. J. Med. Chem.*, 11, 1976, p. 467.
[14] P. F. HUDRLIK et A. M. HUDRLIK, *J. Org. Chem.*, 38, 1973, p. 4254.
[15] S. BARLUENGA et F. AZNAR, *Synthesis*, 11, 1975, p. 704.
[16] S. F. DYKES, *The Chemistry of Enamines*, Cambridge University Presse, 1973, p. 13.

Laboratoire de Chimie organique, Faculté de Pharmacie,
rue Jean-Baptiste-Clément, 92290 *Chatenay-Malabry.*

CHIMIE ORGANIQUE BIOLOGIQUE. — *Synthèse de dérivés des hexa- et octadéhydroyohimbanes, analogues structuraux d'alcaloïdes du groupe de la gambirtannine.* Note (*) de **Marietta Haimova, Evdokia Alexandrova, Elena Stanoeva** et **Claude Thal**, transmise par Pierre Potier.

L'anhydride homophtalique **1** réagit avec des dihydro-3.4 β-carbolines **2** substituées en donnant des carboxy-14 hexadéhydroyohimbanones correspondantes **3** et **4**. L'isogambirtannine **9**, l'isodihydrogambirtannine **10** et l'isooxogambirtannine **11** sont obtenues à partir de la méthoxycarbonyl-14 hexadéhydroyohimbanone **4** *a*.

Homophtalic anhydride **1** *reacts with substituted 3,4-dihydro-β-carbolines* **2** *leading to the corresponding 4-carboxy hexadehydroyohimbanones* **3** *and* **4**. *Isogambirtannine* **9**, *isodihydrogambirtannine* **10** *and isooxogambirtannine* **11** *have been obtained from 14-methoxycarbonyl-hexadehydroyohimbanone* **4** *a*.

Récemment nous avons montré que l'anhydride homophtalique **1** réagit avec la dihydro-3.4 β-carboline **2** *a*, en donnant un mélange de carboxy-14 hexadéhydroyohimbanones **3** *a* et **3** *c* diastéréoisomères, caractérisées sous la forme d'esters méthyliques **4** *a* et **4** *c* correspondants [1]. Plus tard, nous avons réalisé des synthèses stéréosélectives de ces derniers [2]. Nous décrivons ici la synthèse de composés nouveaux du type **4**, à partir de **1** et des β-carbolines **2** *b* et **2** *c*.

La condensation de l'anhydride **1** avec la carboline **2** *b* (dichloroéthane, triéthylamine, température ordinaire) fournit principalement l'acide **3** *b*; traité par du diazométhane, ce mélange donne l'ester méthylique correspondant **4** *b*, souillé de l'ester diastéréoisomère **4** *d*. D'une manière analogue, la réaction entre **1** et **2** *c* conduit au dérivé **5** *a* caractérisé par son ester **5** *b*.

CARACTÉRISTIQUES DES PRODUITS NOUVEAUX. — (±) *cis* diméthoxycarbonyl-5.14 hexadéhydro-15.16.17.18.19.20 yohimbanone-21 **4** *b*. F 199-200° (benzène); RMN ^1H ($CDCl_3$) : δ 3,0-3,6 (m avec s à 3,20 et 3,50 CO_2-CH_3-14 et 5), 4,36 (d, 1 H, $J_{3,14}=4,0$ Hz, H-14), 5,62 (d, 1 H, $J_{3,14}=4,0$ Hz, H-3), 6,04 (dd, 1 H, $J_{5,6}=2,0$ et 6,0 Hz, H-5), 7,0-7,6 (m 13 H), 8,2 (m, 1 H, H-19) et 8,64 (s, 1 H, NH). Spectre de masse : M^+ 404.

(±) *trans* diméthoxycarbonyl-5.14 hexadéhydro-15.16.17.18.19.20 yohimbanone-21 **4** *d* : F 242-244° (méthanol-éther); RMN ^1H ($CDCl_3$) : δ 3,0-3,7 (m avec s à 3,55, CO_2CH_3-5), 3,98 (s, 3, CO_2CH_3-14), 4,14 (d, 1, $J_{3,14}=12,0$ Hz, H-14), 5,64 (d, 1, $J_{3,14}=12,0$ Hz, H-3), 6,0 (dd, 1, $J_{5,6}=2,0$ et 6,0 Hz, H-5), 7,0-7,6 (m, 7), 8,04 (s, 1, NH) et 8,2 (m, 1, H-19). Spectre de masse : M^+ 404.

(±) méthyl-3 méthoxycarbonyl-14 hexadéhydro-15.16.17.18.19.20 yohimbanone-21 **5** *b* : F 271,5-273° (acétate d'éthyle); RMN ^1H (DMSO) : δ 1,49 (s, 3, CH_3-3), 2,4-3,2 (m avec s à 3,0, CO_2CH_3) 4,50 (s, 1, H-14), 5,04 (m, 1, H-5), 6,8-7,8 (m, 7), 8,0 (m, 1, H-19).

Les configurations relatives des diastéréoisoméres **4** *b* et **4** *d* ont été établies par comparaison de leurs spectres de RMN ^1H avec ceux des produits **4** *a* et **4** *c* antérieurement décrits ([1], [2]); l'isomère principal **4** *b* se différencie notamment de **4** *d* grâce au petit couplage (H_3-H_{14}) de 4 Hz comparé au couplage de 12 Hz (H_3-H_{14} en *trans*); en outre, les groupes méthoxycarbonyle (C-14) des produits *cis* sont à champ plus fort que ceux des produits *trans*. L'isomère **4** *b* ne subit pas d'épimérisation après chauffage en solution alcaline diluée. Pour les deux isomères, la conformation privilégiée est vraisemblablement celle où le groupe CO_2CH_3-5 est pseudo-axial [3].

La configuration relative des carbones 3 et 14 du produit **5** *b* n'a pu être établie avec certitude d'après les données de RMN.

Les esters 4*a* et 4*c* sont réduits par l'hydrure double de lithium et d'aluminium (tétrahydrofuranne, au reflux), en alcools *cis*-7*a* (Rdt 69 %) et *trans*-8 (Rdt 47 %) respectivement. Selon les spectres infrarouges, la conformation de *cis*-7*a* est *trans*-quinolizidinique, celle de *trans*-8 est *cis*-quinolizidinique. Une liaison hydrogène intramoléculaire est présente dans les deux composés.

CARACTÉRISTIQUES DES PRODUITS. — (±) *cis*-hydroxyméthyl-14 hexadéhydro-15.16.17.18.19.20 yohimbane **7***a* : F 195-196° (benzène); RMN ^1H (DMSO) : δ 2,4-4,0 (m, 10), 4,8 (s large, 1, OH), 6,8-7,3 (m, 8) et 10,70 (s, 1, NH); Infrarouge ($1{,}10^{-3}$ mole/l, CCl_4) : 3 170-3 440 cm^{-1}, maximum à 3 330 (OH ... N), 3 630 (OH), 2 765 et 2 810 (bandes de Bohlmann).

(±) *cis* acétoxyméthyl-14 hexadéhydro-15.16.17.18.19.20 yohimbane **7***b* : F 146-147° (éthanol); RMN ^1H ($CDCl_3$) : δ 1,72 (s, 3, CH_3CO_2), 2,4-4,2 (m, 10), 6,8-7,4 (m, 8), 4,96 (s, 1, NH).

(±) *trans* hydroxyméthyl-14 hexadéhydro-15.16.17.18.19.20 yohimbane **8** : F 220-221° (éthanol); infrarouge ($1{,}10^{-3}$ mole/l CCl_4) : 3 300-3 460 cm^{-1}, maximum à 3 400 (OH ... N), 3 640; RMN ^1H (DMSO) : δ 2,4-3,8 (m, 9), 4,04 (d, 1, $J_{3,14}$ = 4,0 Hz), 5,3 (s large, 1, OH), 6,7-7,3 (m, 8), 10,32 (s, 1, NH).

A partir de la yohimbanone *cis*-4*a* les composés **9**, **10** et **11** qui peuvent être nommés isogambirtannine **9**, isodihydrogambirtannine **10** et isooxogambirtannine **11**, ont été préparés. Ils diffèrent des alcaloïdes naturels du groupe de la gambirtannine [4] par la position du groupe méthoxycarbonyle en 16.

Ainsi, partant de 4*a* (P_2S_5, pyridine, au reflux), on obtient le thiolactame **6** (spectre infrarouge : cm^{-1} 1 745, carbonyle; pas d'absorption N—C=O). Sans purification, **6** est deshydrogéné (dichloro-2.3 dicyano-5.6 benzoquinone-1.4, tétrahydrofuranne, température ambiante) en donnant le thiolactame **12** transformé (Raney-Nickel, tetrahydrofuranne, au reflux) [5] en **9** (rdt 47 % par rapport à 4*a*).

Par traitement au reflux d'une solution de 4*a* dans l'oxychlorure de phosphore, puis réduction par $NaBH_4$ (méthanol, température ambiante) [6], on obtient le produit **10** (Rdt 76 %). Enfin, grâce à une réduction par $NaBH_4$ (dioxanne, acide acétique glacial, température ambiante), **9** est transformé en l'ester **10** (Rdt 62 %); il redonne par réduction l'alcool 7*a*.

Enfin, par deshydrogénation à l'aide de la tétrachloro-2.3.5.6 benzoquinone-1.4 (anisole, au reflux), le produit *cis*-4*a* est transformé en ester **11** (Rdt 87 %).

CARACTÉRISTIQUES DES COMPOSÉS NOUVEAUX. — (±) méthoxycarbonyl-14 octadéhydro-3.14.15.16.17.18.19.20 yohimbane **9** : F 164-165° (méthanol); infrarouge ($CHCl_3$) : 1 655 cm^{-1} (large, N—C=C—C=O), 3 150-3 400, maximum à 3 260 (NH ... OC); RMN ^1H ($CDCl_3$) : δ 2,99 (t, 2, $J_{5,6}$ = 6,8 Hz, H_2-6), 3,59 (t, 2, $J_{5,6}$ = 6,8 Hz, H_2-5), 3,85 (s, 3, CO_2CH_3), 4,21 (s, 2, H_2-21), 6,9-7,6 (m, 8 et 1, NH).

(±) *cis*-méthoxycarbonyl-14 hexadéhydro-15.16.17.18.19.20 yohimbane **10** : F 174-175° (benzène-hexane); infrarouge ($CHCl_3$) : 1 720 cm^{-1} (CO ... HN), 1 750 (CO), 2 760 et 2 810 (bandes de Bohlmann); infrarouge ($1{,}10^{-3}$ mole/l, CCl_4) : 3 250-3 450 cm^{-1} (NH ... OC) et 3 475 (NH); RMN ^1H ($CDCl_3$) : δ 2,4-4,4 (m, 8, avec s à 3,25, 3, CO_2CH_3), 6,9-7,6 (m, 8) et 8,0 (s, 1, NH).

(±) méthoxycarbonyl-14 octadéhydro-3.14.15.16.17.18.19.20 yohimbanone-21 **11** : F 238-239° (éthanol); RMN ^1H (DMSO) : δ 3,15 (t, 2, $J_{5,6}$ = 6,1 Hz), 3,90 (s, 3, CO_2CH_3), 4,35 (t, 2, $J_{5,6}$ = 6,1 Hz, H_2-5), 6,9-7,8 (m, 7), 8,27 (m, 1, H-19), 10,38 (s, 1, NH).

1

2 *a* : R = R^1 = H,
b : R = H, R^1 = CO_2CH_3,
c : R = CH_3, R^1 = H.

Série cis :

3 *a* : $R_1 = R_2 = R_3$ = H, X = O,
3 *b* : R_1 = CO_2CH_3, R_2 = H, R_3 = H, X = O.
4 *a* : $R_1 = R_2$ = H, R_3 = CH_3, X = O,
4 *b* : R_1 = CO_2CH_3, R_2 = H, R_3 = CH_3, X = O,
6 : $R_1 = R_2$ = H, R_3 = CH_3, X = S.

Série trans :

3 *c* : $R_1 = R_2 = R_3$ = H, X = O,
3 *d* : R_1 = CO_2CH_3, R_2 = H, R_3 = H, X = O,
4 *c* : $R_1 = R_2$ = H, R_3 = CH_3, X = O,
4 *d* : R_1 = CO_2CH_3, R_2 = H, R_3 = CH_3, X = O.

5 *a* : R = H,
5 *b* : R = CH_3.

7 *a* : R_1 = H, R_2 = CH_2OH,
7 *b* : R_1 = H, R_2 = $CH_2-O-COCH_3$,
8 : R_1 = CH_2OH, R_2 = H,
10 : R_1 = H, R_2 = CO_2CH_3.

9 : X = H_2,
11 : X = O,
12 : X = S.

Les points de fusion ne sont pas corrigés, les analyses élémentaires et les spectres infrarouges non cités des composés nouveaux sont en accord avec les structures proposées.

M. P. Potier nous a manifesté son intérêt au cours de ce travail; la Société « Clin-Midy » a procédé à l'évaluation pharmacologique des produits nouveaux.

(*) Remise le 8 décembre 1980.

[1] M. Haimova, E. Stanoeva et A. Dimitrova, *Comptes rendus*, 285, série C, 1977, p. 353.

[2] E. Stanoeva, M. Haimova et Z. Radusheva, Communications of the Department of Chemistry, Bulg. Acad. Sc., 1980 (en cours de publication).

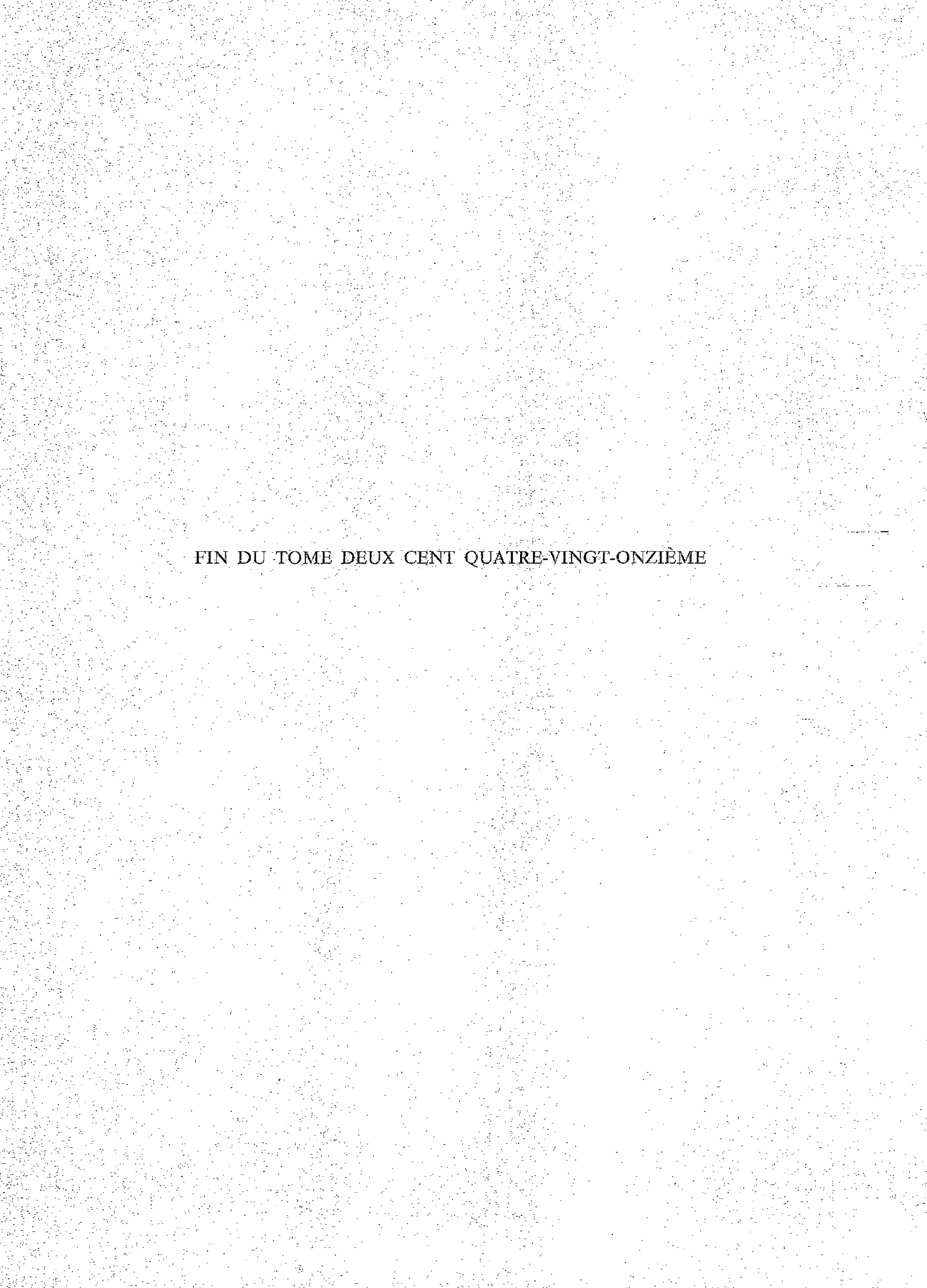
[3] K. T. D. de Silva, D. King et G. N. Smith, *Chem. Commun.*, 1971, p. 908.

[4] L. Merlini, R. Mondelli, G. Nasini et M. Hesse, *Tetrahedron*, 23, 1967, p. 3129.

[5] M. E. Kuehne, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 2946.

[6] T. Kametani, Y. Hirai, M. Kajiwara, T. Takahashi et K. Fukumoto, *Chem. Pharm. Bull.*, 23, 1975, p. 2634.

Université de Sofia, Faculté de Chimie,
1, bul. Anton-Ivanov, Sofia 1126 *Bulgarie;*
C.N.R.S., Institut de Chimie des Substances naturelles,
91190 *Gif-sur-Yvette.*



FIN DU TOME DEUX CENT QUATRE-VINGT-ONZIÈME